

Étude du complexe aminé des ions argent

par M^{me} D. PETITFAUX

Lycée Roosevelt (Reims)

et M. C. PETITFAUX,

U.E.R. Sciences - Université de Reims.

Dans un article paru dans le bulletin de l'U.d.P. de mai 1983 (p. 1009), l'auteur décrit la détermination de la composition et de la stabilité du complexe aminé de l'argent. La méthode proposée nous semble critiquable à plusieurs titres :

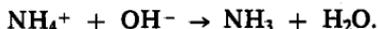
- nécessité de mettre en évidence les conditions de début de précipitation de AgBr ;
- utilisation du potentiel normal du couple Ag/Ag⁺ donné dans les tables, ce qui revient à négliger l'effet de température et les potentiels de jonction ;
- emploi de solutions concentrées d'ammoniaque de titre rigoureusement connu.

Pour éviter ces écueils, nous proposons ici une autre méthode potentiométrique d'étude du complexe Ag(NH₃)_n⁺.

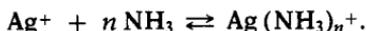
I. COMPOSITION DU COMPLEXE D'ORDRE SUPERIEUR.

1. a) Principe.

Lorsqu'on ajoute progressivement de la soude à une solution de nitrate d'ammonium, il se produit la réaction de neutralisation acide-base :

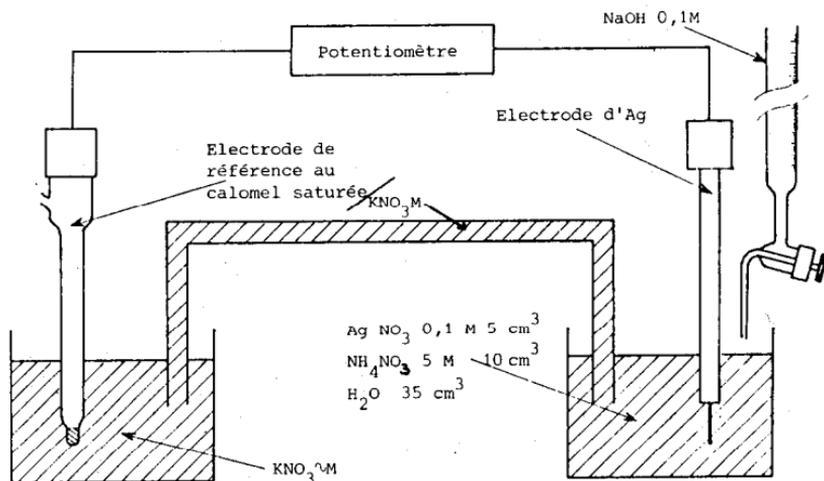


En présence d'ions Ag⁺, l'ammoniaque ainsi formé est consommé dans la réaction :



Le point d'inflexion observé sur la courbe de variation du potentiel E d'une électrode d'argent par rapport à une électrode de référence (ici E.C.S.) permettra de déterminer la valeur de l'indice *n*.

1. b) Montage utilisé.



SCHEMA DU MONTAGE

Le montage précédent étant réalisé, ajouter la soude 0,1 M de 0,5 en 0,5 cm³ de façon à faire varier le rapport $[\text{NH}_3 \text{ formé}] / [\text{Ag}^+ \text{ total}]$ de 0 à 4 et noter les valeurs successives du potentiel E mesuré.

1. c) Exemple de résultats.

La fig. 1 montre à la fois la courbe $E = f(v_{\text{NaOH}})$ et la courbe

dérivée $\frac{\Delta E}{\Delta v} = f(v_{\text{moyen}})$ si on appelle v_{moyen} la moyenne des

deux valeurs consécutives de v relatives à la valeur de ΔE . Cet aménagement introduit pour faciliter la détermination de l'abscisse v_e du point d'équivalence devient indispensable dès que l'on travaille en milieu plus dilué (pour économiser le nitrate d'argent par exemple). On en déduit facilement $n = 2$ puisque :

$$n = \frac{v_e C_{\text{NaOH}}}{v_{\text{AgNO}_3} C_{\text{AgNO}_3}}$$

(soit dans notre exemple $n = \frac{10,4 \times 0,1}{5 \times 0,1}$).

II. CALCULS DE LA CONSTANCE DE FORMATION β_n .

II. a) Principe.

En se plaçant au-delà de l'équivalence pour considérer que pratiquement tous les ions Ag^+ sont engagés dans le complexe d'ordre supérieur, il est possible d'exprimer les concentrations en ammoniacque libre et en complexe selon les relations :

$$[\text{NH}_3] = \frac{v - v_e}{v_o + v} C_{\text{NaOH}} \quad [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+] = \frac{v_{\text{AgNO}_3} C_{\text{AgNO}_3}}{v_o + v}$$

avec v_o le volume initial de la solution (ici 50 cm^3),

v le volume de soude ajouté,

v_e le volume de soude relatif au point d'équivalence,

v_{AgNO_3} le volume de la prise d'essai de nitrate d'argent (ici 5 cm^3),

C_{AgNO_3} et C_{NaOH} les concentrations respectives des solutions de nitrate d'argent et de soude (ici 0,1 M).

On a donc :

$$\beta_n = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^n} = \frac{v_{\text{AgNO}_3} C_{\text{AgNO}_3} (v_o + v)^{n-1}}{C_{\text{NaOH}}^n (v - v_e)^n [\text{Ag}^+]}$$

II. b) Evaluation de la concentration en ions Ag^+ libres.

Le potentiel initial E_i mesuré avant toute addition de soude permet de connaître le potentiel normal « apparent » E_a du couple Ag/Ag^+ par rapport à l'électrode au calomel saturé dans nos conditions expérimentales puisque :

$$E_i = E_a + \frac{RT}{F} \ln \frac{v_{\text{AgNO}_3} C_{\text{AgNO}_3}}{v_o}$$

(ici $E_i = 425$ mV et $E_a = 545$ mV à comparer à la valeur déductible des tables $E = 800 - 246 = 554$ mV).

Cette valeur de E_a permet ensuite de calculer les différentes concentrations en ions Ag^+ libres puisque :

$$E_{\text{mesuré}} = E_a + \frac{RT}{F} \ln [\text{Ag}^+].$$

II. c) Exemple de résultats.

La valeur de la constante de formation β_n peut être obtenue :

— soit par le calcul pour chaque couple expérimental (v , E),

— soit de préférence graphiquement à l'aide de la droite représentant la variation de la quantité B définie par :

$$B = (n - 1) \log (v_o + v) - \log [\text{Ag}^+]$$

en fonction de $\log (v - v_e)$. L'ordonnée à l'origine B_o permet d'obtenir $\log \beta_n$ puisque :

$$B_o = \log \beta_n + n \log C_{\text{NaOH}} - \log v_{\text{AgNO}_3} C_{\text{AgNO}_3}$$

alors que la pente permet de vérifier accessoirement la valeur de l'indice n .

La fig. 2 relative aux mesures données fig. 1 conduit à $\log \beta_2 = 7,2$, valeur en bon accord avec celle généralement indiquée dans les tables de constantes.

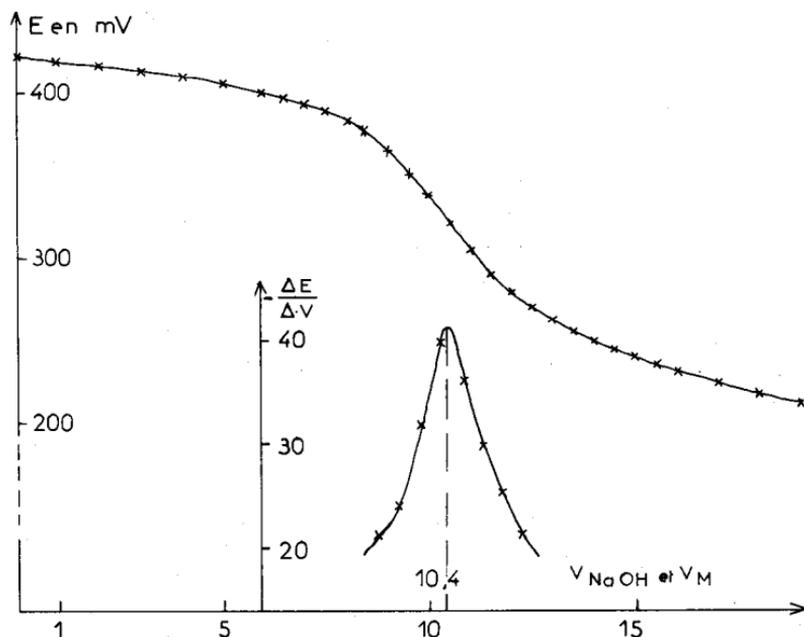


Fig. 1

N.D.L.R. — La constante de formation β_n obtenue est la constante apparente pour une solution de force ionique $I = 1/2 \sum_i C_i z_i^2$ (C_i : concentration molaire de l'espèce ionique i dont la charge est z_i) élevée et égale à 5 environ. Il pourrait être intéressant d'étudier l'influence de la force ionique sur la valeur de β_n .

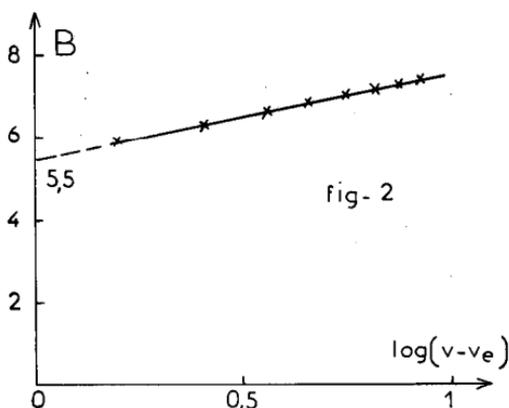


Fig. 2

ANNEXE

On peut montrer que la courbe $E = f(v)$ présente bien un point d'inflexion à l'équivalence. Les équations de conservation du métal et du complexant sont, quel que soit le volume v de soude ajoutée :

$$[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+] = \frac{v_{\text{AgNO}_3} C_{\text{AgNO}_3}}{v_0 + v}$$

$$[\text{NH}_3] + n [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+] = \frac{v C_{\text{NaOH}}}{v_0 + v}$$

avant l'équivalence ($v < v_e$) :

on peut négliger la concentration en ammoniacque libre, donc :

$$[\text{Ag}^+] = (v_{\text{AgNO}_3} C_{\text{AgNO}_3} - \frac{v C_{\text{NaOH}}}{n}) / (v_0 + v) = \frac{v_e - v}{v_0 + v} \cdot \frac{C_{\text{NaOH}}}{n}$$

$$\frac{dE}{dv} = \frac{RT}{F} \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \frac{d[\text{Ag}^+]}{dv} = - \frac{RT}{F} \frac{(v_e + v_0)}{(v_0 + v)(v_e - v)}$$

$$\frac{d^2E}{dv^2} = \frac{RT}{F} \frac{(v_e + v_o)}{(v_o + v)(v_e - v)} \left(\frac{1}{v_o + v} - \frac{1}{v_e - v} \right)$$

après l'équivalence ($v > v_e$) :

on peut alors négliger la concentration en ions Ag^+ libres, donc :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{v_{\text{AgNO}_3} C_{\text{AgNO}_3} (v_o + v)^{n-1}}{\beta_n C_{\text{NaOH}}^n (v - v_e)^n} = \frac{v_e (v_o + v)^{n-1}}{n \beta_n C_{\text{NaOH}}^{n-1} (v - v_e)^n}$$

$$\frac{dE}{dv} = \frac{RT}{F} \left(\frac{n-1}{v_o + v} - \frac{n}{v - v_e} \right)$$

$$\frac{d^2E}{dv^2} = \frac{RT}{F} \left(\frac{v^2 + n-1}{(v_o + v)^2} - \frac{v_e(2v - v_e) + n v_o(v_o + 2v)}{(v - v_e)^2} \right).$$

La dérivée seconde change donc bien de signe à l'équivalence (elle est négative pour $v < v_e$ et positive pour $v > v_e$).