Étude du complexe $Ag(NH_3)^+_n$

par B. CŒUGNIET,

Lycée Fénelon (Paris).

I. BUT DE LA MANIPULATION.

Déterminer n ainsi que la constante d'instabilité du complexe.

II. PRINCIPE.

$$Ag^+ + n\,NH_3 \rightarrow Ag(NH_3)^+_n \qquad K_i = \frac{|Ag^+|\,|NH_3|^n}{|Ag(NH_3)^+_n|}$$

Si on ajoute Br^- jusqu'au début de précipitation de AgBr,

$$Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr \qquad K_s = |Ag^+|\,|Br^-|$$

d'où :

$$|Br^-| = \frac{K_s\,|NH_3|^n}{K_i\,|Ag(NH_3)^+_n|}$$

$$-\log|Br^-| = -n\log|NH_3| - \log\frac{K_s}{K_i\,|Ag(NH_3)^+_n|}.$$

III. PREMIERE MANIPULATION.

Détermination de n.

Solutions : KBr 10^{-2} M, $AgNO_3$ 10^{-2} M, NH_3 2 M.

Dans les béchers numérotés (1), (2), (3), (4), réaliser les mélanges suivants :

Bécher N°	(1)	(2)	(3)	(4)
V_{AgNO_3} (ml)	20	20	20	20
V_{NH_3} (ml)	10	15	20	30
V_{H_2O} (ml)	65	60	50	30

Ajouter à la burette KBr jusqu'à début de précipitation de AgBr.

V_{Br^-} (ml)	1,5	3,2	4,8	12,4
V_{H_2O} (ml)	Compléter à 100 ml			
	0,2	0,3		0,6
$-\log \lvert NH_3 \rvert$	0,70	0,52	0,40	0,22
$\lvert Br^- \rvert$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$12,4 \cdot 10^{-4}$
$-\log \lvert Br^- \rvert$	3,82	3,50	3,32	2,91

On trace : $-\log \lvert Br^- \rvert = f(-\log \lvert NH_3 \rvert)$; on en déduit n.

Résultat :

$$n = \frac{\Delta(-\log \lvert Br^- \rvert)}{\Delta(-\log \lvert NH_3 \rvert)} = \frac{1,5}{0,79} \sim 2.$$

Si on détermine K_s, l'ordonnée à l'origine de cette droite fournit K_i. C'est l'objet de la deuxième manipulation.

IV. DEUXIEME MANIPULATION.

1) Détermination de K_s : On reprend les béchers (1), (2), (3), (4), et on mesure le potentiel d'une électrode d'argent par rapport à une E.C.S.

$$E = E^0 + 0,06 \log \lvert Ag^+ \rvert \qquad E_{0\,Ag/Ag^+} = 0,555 \text{ V/E.C.S.}$$

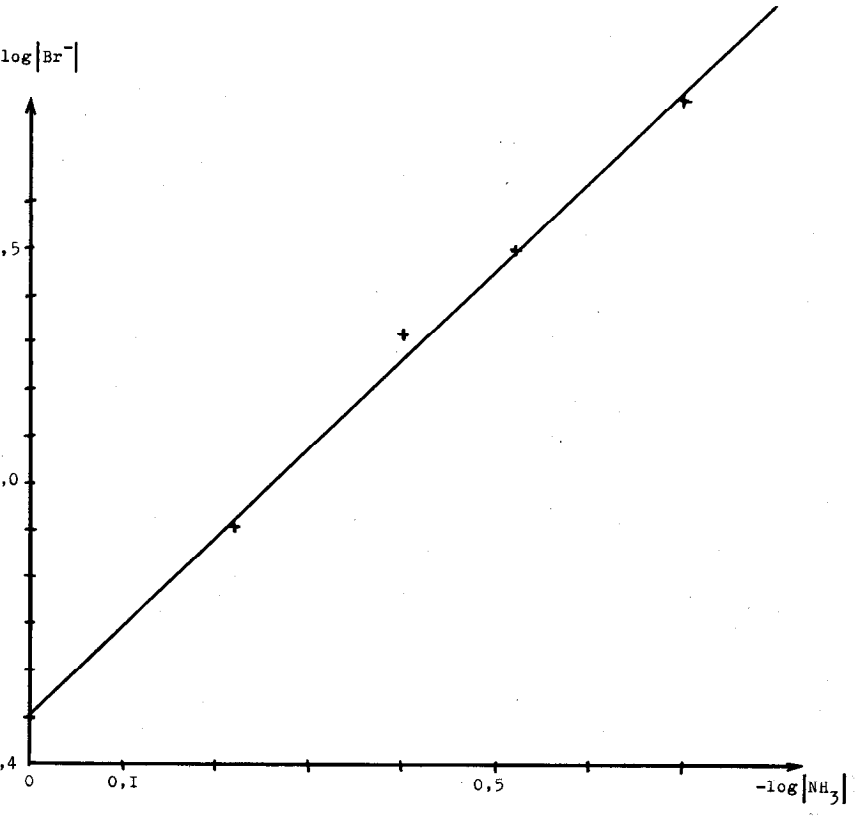
On en déduit pour chaque bécher $\log \lvert Ag^+ \rvert$ ainsi que pK_s.

$$pK_s = -\log \lvert Ag^+ \rvert - \log \lvert Br^- \rvert.$$

Bécher N°	(1)	(2)	(3)	(4)
E/E.S.C.	0,070 V	0,045 V	0,030 V	0,005 V
$-\log \lvert Ag^+ \rvert$	8,08	8,50	8,75	9,16
pK_s	11,9	12,0	12,1	12,1

2) Détermination de K_i : Si $\lvert NH_3 \rvert = 1$, la droite $-\log \lvert Br^- \rvert = f(-\log \lvert NH_3 \rvert)$ donne : $-\log \lvert Br^- \rvert = 2,5$. D'autre part, $\log \lvert Ag(NH_3)_2^+ \rvert = -2,7$. On a :

$$-\log \lvert Br^- \rvert = pK_s + pK_i + \log \lvert Ag(NH_3)_2^+ \rvert.$$



Résultats :

Si on prend pour pK_s la valeur trouvée expérimentalement, on trouve $pK_i = 6{,}8$.

Si on prend pK_s dans la littérature ($pK_s \sim 12{,}3$), $pK_i = 7{,}1$.

La littérature donne : $pK_i \sim 7{,}2$.

Cette manipulation a été essayée par huit groupes de deux élèves de la classe de mathématiques spéciales P' du lycée Fénelon de Paris pendant l'année scolaire 1980-1981. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-après.

pK_s	12,0	12,1	12,0	11,8	12,3	12,0	12,0	12,0
pK_i	6,7	7,0	6,7	6,5	7,1	6,7	6,8	6,8

L'apparition du « nuage » de bromure d'argent étant assez difficile à apprécier, il a été commode de placer sur l'agitateur magnétique un bécher propre rempli d'eau distillée pour servir de témoin.

D'après « Journal of Chemical Education ».