

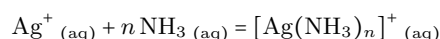
Sujet Mines-Ponts

Corrigé

Un complexe d'argent

Acide-base, potentiométrie, complexe

L'ion argent (I) Ag^+ peut former des complexes avec de nombreux ligands, dont avec l'ammoniaque $\text{NH}_3(\text{aq})$ selon l'équation de formation suivante :



Cette réaction de complexation est caractérisée par une constante d'équilibre β .

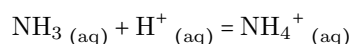
L'objectif de cette étude est de déterminer n et β .

A Détermination de la concentration en ammoniacque

On dispose d'une solution d'ammoniacque $\text{NH}_3(\text{aq})$ de concentration C_a environ égale à 0.5 mol/L. On souhaite déterminer précisément cette concentration en dosant l'ammoniacque par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique $\text{HCl}(\text{aq})$ de concentration précise à 1.0 mol/L.

Q.1. Proposer un protocole pour ce dosage en précisant l'indicateur coloré utilisé.

Solution : Équation de la réaction :



Prenons $V_{eq} = 10$ mL, alors $V_0 = \frac{C_{\text{HCl}} V_{eq}}{C_a} = 20$ mL, que l'on peut prendre précisément avec une pipette jaugée.

Remarque

Habituellement, on prend un V_{eq} de 20 mL pour minimiser l'incertitude relative, mais ici cela donnerait $V_0 = 40$ mL, ce qui n'est pas prenable précisément.

L'indicateur coloré doit avoir sa zone de virage au niveau du pH à l'équivalence que l'on peut approximer par la moyenne des pK_a : $(9.2 + 0)/2 = 4.6$, donc le vert de bromocrésol correspond.

Protocole :

- Prélever 20 mL de solution d'ammoniacque à l'aide d'une pipette jaugée et y introduire dans un erlenmeyer de 100 mL.
- Introduire quelques gouttes de vert de bromocrésol dans l'erlenmeyer.
- Remplir la burette de la solution d'acide chlorhydrique.
- Doser jusqu'au changement de couleur (bleu vers jaune).

Appel 1 : Faire valider le protocole à l'examineur.

Mettre en œuvre le protocole proposé et validé par l'examineur.

Q.2. Déterminer la concentration en ammoniacque ainsi que son incertitude-type.

Solution : En moyenne, on obtient $V_{eq} = 9.7$ mL, donc $C_a = \frac{C_{HCl} V_{eq}}{V_0} = 0.49 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les incertitudes-types sont :

- $u(C_{HCl}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (donné en fin d'énoncé)
- $u(V_0) = \frac{0.06}{\sqrt{3}} \text{ mL}$ (lu sur la pipette jaugée)
- $u(V_{eq}) = \frac{0.05}{\sqrt{3}} \text{ mL}$ (lu sur la burette)

Ainsi :

$$u(C_a) = C_a \times \sqrt{\left(\frac{u(C_{HCl})}{C_{HCl}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_0)}{V_0}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{eq})}{V_{eq}}\right)^2} = 5.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Remarque

Pour rappel, on prend deux chiffres significatifs pour l'incertitude-type. Attention à bien prendre la valeur « complète » de C_a pour faire le calcul (ici prendre 0.485 au lieu de 0.49).

Ainsi, la concentration en ammoniacque est :

$$C_a = 0.4850 \pm 0.0051 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Remarque

Si on calcule ici un z-score, on voit qu'il est supérieur à 2, ce qui vient principalement du fait que l'on a sous-estimé l'incertitude sur V_{eq} . Il y a en réalité l'incertitude de lecture, du zéro et de méthode.

B Détermination de n et β par potentiométrie

B.I Protocole

- Dans une fiole jaugée de 50 mL, introduire 160 mg de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 et 0.5 mL de nitrate d'argent AgNO_3 de concentration $C_{Ag} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.
- Verser la solution obtenue dans un bécher de 100 mL.
- Introduire la solution d'ammoniacque préalablement dosée dans la burette.

Q.3. Proposer un montage pour suivre le dosage par potentiométrie, c'est-à-dire les électrodes à utiliser.

Solution :

- Électrode de référence : ECS munie d'une allonge (remplie de KNO_3).
- Électrode de travail : Électrode d'argent

Appel 2 : Faire valider les électrodes à l'examineur avant de commencer le dosage, et expliquer votre choix.

- Mesurer la ddp e par ajout successifs de 0.5 mL de solution d'ammoniacque jusqu'à atteindre un volume de 10 mL.

Solution : On obtient la courbe suivante ⁽¹⁾ :

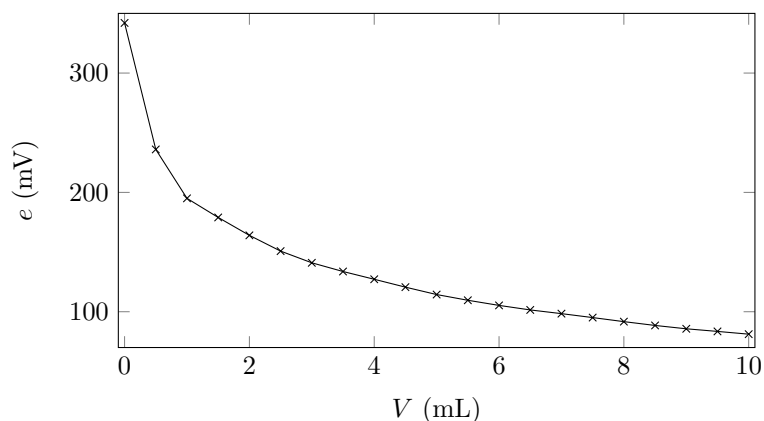


FIGURE 1 – Suivi de la différence de potentiel e en fonction du volume V versé d'ammoniaque

B.II Questions

Q.4. Pourquoi faut-il que le couple Ag^+ / Ag soit rapide avec l'électrode utilisée ?

Solution : Sinon, le potentiel à intensité nulle n'est pas le potentiel de Nernst à cause du surpotentiel, ce qui rend impossible le calcul.

Q.5. Estimer, d'après la courbe obtenue, la valeur du potentiel standard du couple Ag^+ / Ag .

Solution : Le seul moment où l'on connaît la concentration en ion argent est au début :

$$e_{V=0} = E_{\text{Ag}} - E_{\text{ECS}} = E^\circ + \varepsilon \log(C_0) - E_{\text{ECS}}$$

avec C_0 la concentration initiale en ion argent dans la fiole jaugée : $C_0 = \frac{0.5 \times 10^{-3}}{50} = 10^{-5} \text{ mol/L}$.

En moyenne ⁽²⁾, $e_{V=0} = 327 \text{ mV}$

Ainsi :

$$E^\circ = e_{V=0} + E_{\text{ECS}} - \varepsilon \log(C_0) = 0.326 + 0.244 - 0.059 \times (-5) = 0.87 \text{ V}$$

Remarque

Théoriquement, on a $E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0.80 \text{ V}$.

Q.6. Déterminer n et β à l'aide des mesures effectuées.

Solution :

(1). Réalisée par Lina & Maxence, PC* 25-26, Ipesup

(2). PC* 25-26 Ipesup, on a des valeurs s'étalant de 170 à 400 mV. Théoriquement, on est sensé avoir 261 mV.

Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : Question très dure, mais il faut se laisser porter par l'expérience.

On fait de la potentiométrie, donc on s'intéresse à la relation de Nernst, donc ce qui nous intéresse est la concentration en ion argent Ag^+ .

Lors de l'ajout de NH_3 , regardons si beaucoup de complexe est formé ou non. Après 0.5 mL, la concentration en ammoniacque est :

$$[\text{NH}_3]_{V=0.5} = \frac{C_a V}{50 + V} = 4.95 \times 10^{-3} \gg [\text{Ag}^+]_{V=0}$$

Ainsi, on ajoute énormément d'ammoniacque à chaque ajout, donc tout l'argent est sous sa forme complexée.

La concentration en ion argent libre est alors donnée par :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+]}{\beta[\text{NH}_3]^n} \simeq \frac{C_0}{\beta[\text{NH}_3]^n}$$

donc par la relation de Nernst :

$$\begin{aligned} e &= E^\circ + \varepsilon \log\left(\frac{C_0}{\beta[\text{NH}_3]^n}\right) - E_{ECS} \\ &= E^\circ + \varepsilon \log(C_0) - E_{ECS} - \varepsilon \log(\beta) - n \log([\text{NH}_3]) \\ &= e_{V=0} - \varepsilon \log(\beta) - n \log([\text{NH}_3]) \end{aligned}$$

Ainsi, on peut effectuer une régression linéaire de $e(V) - e_{V=0}$ en fonction de $\log([\text{NH}_3]) = \log\left(\frac{C_a V}{50 + V}\right)$.

On obtient la courbe suivante⁽³⁾ :

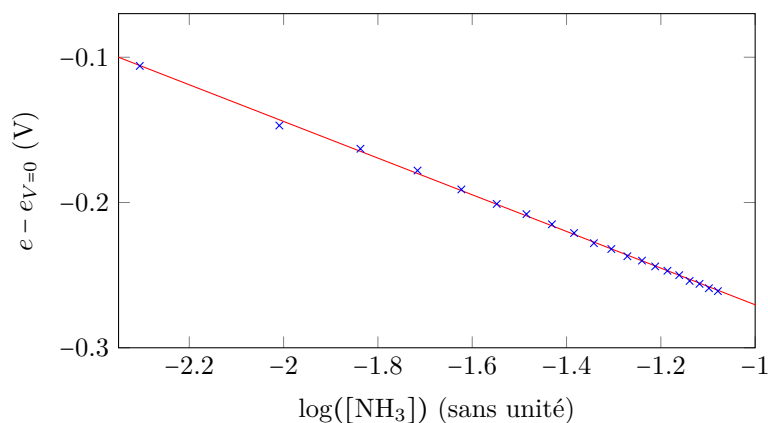


FIGURE 2 – Tracé de $e - e_{V=0}$ en fonction de $\log([\text{NH}_3])$

La régression linéaire permet d'obtenir $a = -0.1262$ et $b = -0.3966$. Ainsi :

$$n = -\frac{a}{\varepsilon} = 2.14 \simeq 2 \quad \log(\beta) = -\frac{b}{\varepsilon} = 6.7$$

(3). Réalisée par Lina & Maxence, PC* 25-26, Ipesup

Remarque

La valeur tabulée pour $\log(\beta)$ est 7.2.

Q.7. Déterminer le potentiel standard du couple $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+ / \text{Ag}$.

Solution : Question de cours, utilisant la valeur de $E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag})$ et β .

Questions de l'examineur

? Une idée d'à quoi sert le nitrate d'ammonium ? C'est quoi un mélange en grande qté $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$?
 | C'est une solution tampon, qui sert à maintenir le pH, afin d'éviter la formation de Ag_2O .

? Est-ce logique que le couple Ag^+ / Ag soit rapide sur une électrode d'argent ?
 | Oui, le surpotentiel est une notion entropique, lié à l'affinité entre le couple et l'électrode.

C Vérification de la valeur de n **C.I Élaboration du protocole**

Protocole :

- Dans un bécher de 100 mL, introduire 10 mL de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ / \text{NO}_3^-$) à 0.1 mol/L, ainsi que 10 mL de solution d'ammoniaque dosée précédemment.
 - Doser par une solution d'acide nitrique HNO_3 et suivre le pH.
- On dispose de plusieurs solutions d'acide nitrique à différentes concentrations : 1 mol/L ; 0.5 mol/L ; et 0.25 mol/L.

Q.8. Déterminer la concentration de la solution en acide nitrique à utiliser.

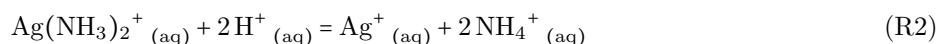
Solution : Initialement, on introduit 5 mmol d'ammoniaque, et 1 mmol d'ions argent, donc après mélange, on a 1 mmol de complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, et 3 mmol de NH_3 en excès.

Remarque

Même sans comprendre totalement les réactions se produisant, on sait que l'on va doser tout l'ammoniaque, donc on peut calculer un volume équivalent maximal : 5 mL pour 1 mol/L ; 10 mL pour 0.5 mol/L ; et 20 mL pour 0.25 mol/L.

Cette dernière permettra une meilleure précision, et aussi laisse plus de place à d'éventuels sauts entre 0 et $V_{eq,max}$.

Deux équations possibles :



Soit on raisonne avec des calculs malins (cf ??), soit on réfléchit bien :



Un NH_3 complexé donnera moins facilement son doublet, donc sera une base plus faible. Reste à savoir si cela permet d'avoir deux sauts ou pas.

Ainsi :

- On a possiblement un premier saut concernant la consommation des NH_3 , avec $V_{eq1} = \frac{3}{0.25} = 12 \text{ mL}$
- Quoiqu'il arrive, on a un saut correspondant, uniquement ou non, à la destruction du complexe à $V_{eq2} = V_{eq1} + \frac{2 \times 1}{0.25} = 20 \text{ mL}$.

Rapport du jury

REMARQUE DU PROFESSEUR : Je pense que le raisonnement complet n'était pas demandé, mais la remarque suffit, ainsi que d'évoquer qu'il y a deux réactions.

Appel 3 : Faire valider la concentration de la solution d'acide nitrique à utiliser.

Mettre en œuvre le protocole après le protocole fourni par l'examineur.

C.II Exploitation du dosage

Q.9. Écrire la réaction qui s'effectue dans chaque portion de courbe.

Solution : On obtient la courbe suivante :

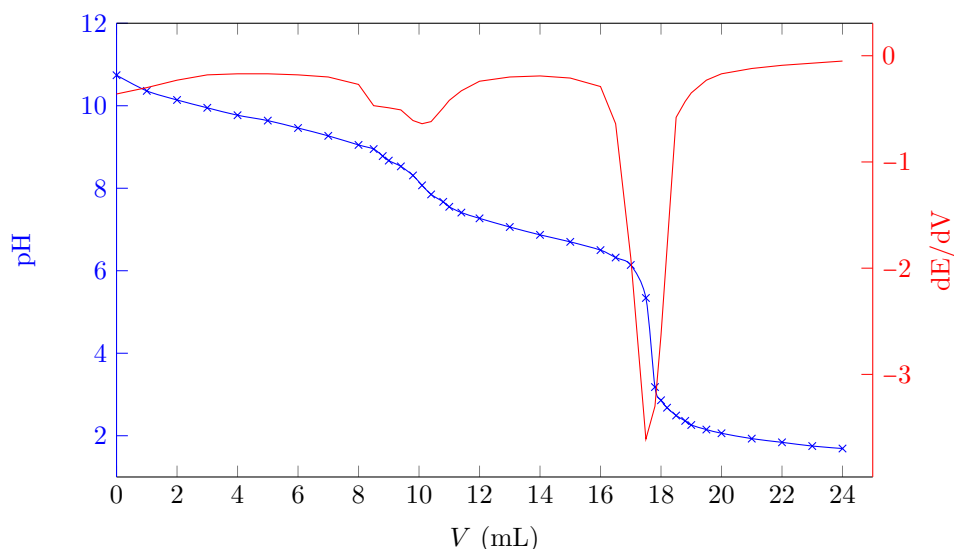
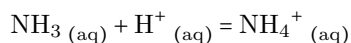


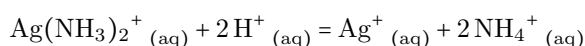
FIGURE 3 – Dosage pH-métrique du mélange ammoniac / complexe diammineargent (I)

avec les volumes équivalents suivants : $V_{eq1} = 10.0 \text{ mL}$, et $V_{eq2} = 17.5 \text{ mL}$.

- Avant la première équivalence : réaction de l'ammoniaque en excès



- Entre V_{eq1} et V_{eq2} : destruction du complexe



- Après V_{eq2} : ajout d'acide sans réaction.

Remarque

La justification de l'ordre par les constantes d'équilibre est assez complexe.

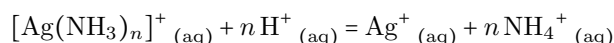
On obtient : $K_1^\circ = 1/K_a = 10^{9.2}$; et $K_2^\circ = \frac{1}{\beta K_a^2} = 10^{2 \times 9.2 - 7.2} = 10^{11.2}$.

Mais, il faut raisonner avec un même nombre de H^+ , càd de titrant.

On a alors $K_1^\circ = 10^{9.2} \gg \sqrt{K_2^\circ} = 10^{5.6}$. Les deux réactions sont bien totales mais successives.

Q.10. Déterminer la valeur de n . Discuter de la précision de la mesure.

Solution : Entre V_{eq1} et V_{eq2} , on a destruction du complexe d'équation-bilan :



donc, à V_{eq2} les réactifs ont été introduits dans leurs proportions stœchiométriques :

$$n_{cplx} = \frac{n_{H^+}}{n} \Leftrightarrow C_{Ag} V_{Ag} = \frac{C_{HNO_3} (V_{eq2} - V_{eq1})}{n} \Leftrightarrow n = \frac{C_{HNO_3} (V_{eq2} - V_{eq1})}{C_{Ag} V_{Ag}} = 1.9 \simeq 2$$

Le premier saut est vraiment pas clair, ce qui apporte une énorme incertitude sur V_{eq1} .

Documents**Document 1 - Données physico-chimiques**

- $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9.2$
- Zone de virage de quelques indicateurs colorés :

Indicateur coloré	Vert de malachite	Vert de bromocrésol	Rouge de crésol	Phénolphtaléine
Zone de virage	0.1 - 2.0	3.8 - 5.4	7.2 - 8.8	8.2 - 10.0
Changement de couleur	jaune - vert	jaune - bleu	jaune - rouge	incolore - rose

- Potentiel de l'électrode de référence au calomel saturé : $E_{ECS} = 0.244 \text{ V}$
- $\frac{RT \ln(10)}{\mathcal{F}} \simeq 0.059$
- Incertitude-type sur la concentration en acide chlorhydrique : $u(C_{HCl}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Document 2 - Sécurité

Composé	Pictogrammes	Mentions de danger
Ammoniaque	 	H314: Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves. H335: Peut irriter les voies respiratoires.
Acide chlorhydrique (1M)	 	H290: Peut être corrosif pour les métaux. H314: Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves. H335: Peut irriter les voies respiratoires.
Nitrate d'ammonium	 	H272: Peut aggraver un incendie; comburant. H319: Provoque une sévère irritation des yeux.
Nitrate d'argent (1M)	  	H290: Peut être corrosif pour les métaux. H314: Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves. H360: Peut nuire à la fertilité ou au fœtus. H410: Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

Protocole pour la partie 1 : uniquement si celui proposé n'était pas clair

- Prélever 20 mL de solution d'ammoniaque à l'aide d'une pipette jaugée et y introduire dans un erlenmeyer de 100 mL.
- Introduire quelques gouttes de vert de bromocrésol dans l'erlenmeyer.
- Remplir la burette de la solution d'acide chlorhydrique.
- Doser jusqu'au changement de couleur (bleu vers jaune).

Protocole pour la partie 3

- Dans un bécher de 100 mL, introduire 10 mL de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ / \text{NO}_3^-$) à 0.1 mol/L, ainsi que 10 mL de solution d'ammoniaque dosée précédemment.
- Doser par une solution d'acide nitrique HNO_3 à 0.25 mol/L. Suivre le pH et resserrer les points vers 12 et 20 mL. (*Adapter si la solution d'ammoniaque n'est pas exactement à 0.5 mol/L*)