

---

## MANIPULATION DE TP : PILE À L'ARGENT

---

Rappel de la manipulation effectuée :

Sous la hotte, la pile suivante est constituée :



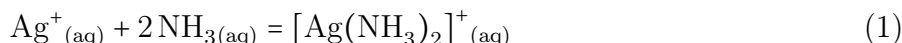
Demi-pile  $\textcircled{1}$  : 20 mL  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$  ( $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) + 20 mL d'eau distillée

Demi-pile  $\textcircled{2}$  : 20 mL  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$  ( $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) + 20 mL  $\text{NH}_{3(\text{aq})}$  ( $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Bien agiter le compartiment  $\textcircled{2}$ .

On constate l'existence d'une différence de potentiel de l'ordre de 400 mV, alors qu'une pile analogue sans ajout d'ammoniaque et d'eau distillée présente une différence de potentiel nulle.

Interprétation : Il se forme dans le compartiment  $\textcircled{2}$  l'ion diammineargent (II)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , par la réaction d'équation :



Dans chaque compartiment les couples présents sont du type  $\text{Ag}(\text{I})/\text{Ag}(0)$ .

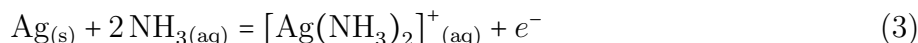
Pour le compartiment  $\textcircled{1}$ , le couple dont les deux espèces sont présentes en quantités non négligeables est  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}(\text{s})$ . On a donc comme demi-équation :



et par application de la relation de Nernst :

$$E_1 = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \log ([\text{Ag}^+]_1)$$

Dans le compartiment  $\textcircled{2}$ , le couple dont les deux espèces sont présentes en quantités non négligeables est  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}(\text{s})$ . On a donc comme demi-équation :



et par application de la relation de Nernst :

$$E_2 = E^\circ_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}} + 0,06 \log \left( \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]_2}{[\text{NH}_3]_2^2} \right)$$

On remarque que  $(3) = (2) + (1)$  donc  $\Delta_r G^\circ_{(3)} = \Delta_r G^\circ_{(2)} + \Delta_r G^\circ_{(1)}$ , soit :

$$F E^\circ_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}} = F E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - RT \ln (\beta_2)$$

soit :

$$E^\circ_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \frac{RT}{F} \ln (\beta_2) = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - 0,06 \log (\beta_2)$$

On en déduit :

$$E_2 - E_1 = -0,06 \log (\beta_2) + 0,06 \log \left( \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]_2}{[\text{NH}_3]_2^2} \right) - 0,06 \log ([\text{Ag}^+]_1)$$

Or  $[Ag^+]_1 = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  compte-tenu de la dilution initiale,  $[NH_3]_2 = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[Ag(NH_3)_2]^+_2 = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en considérant la réaction de complexation quasi-totale.

Remarque : en toute rigueur en effectuant un tableau d'avancement on obtient  $[NH_3]_2 = 0,5 - 2 \times 0,5 \cdot 10^{-2} = 0,49 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  mais compte-tenu du nombre de chiffres significatifs on écrit bien  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Application numérique :

$$\begin{aligned} \log(\beta_2) &= \log\left(\frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]_2}{[NH_3]_2^2}\right) - \log([Ag^+]_1) + \frac{E_1 - E_2}{0,06} \\ &= \log\left(\frac{0,5 \cdot 10^{-2}}{(0,5)^2}\right) - \log(0,5 \cdot 10^{-2}) + \frac{0,400}{0,06} \\ &= 7,3 \end{aligned}$$

La valeur fournie dans les énoncés de concours est souvent de 7,2, le résultat expérimental est donc cohérent :-).

Remarque : De manière analogue on peut déterminer le produit de solubilité de AgCl en construisant une demi-pile avec un compartiment contenant des ions argent et des ions chlorure. La mesure de la différence de potentiel permet de connaître la différence entre les potentiels standard du couple  $Ag^+/Ag$  et  $AgCl/Ag$ , donc le produit de solubilité de AgCl.