

Corrigé exercice 9

L'AMMONIAC EST UNE BASE... ET UN LIGAND

1) On constitue une **solution tampon** en **apportant** une concentration de $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NH_3 d'une part et de $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NH_4^+ d'autre part.

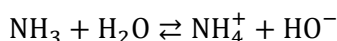
Les équilibres peu avancés qu'on peut écrire sont les réactions de NH_3 et de NH_4^+ sur l'eau, libérant HO^- et H_3O^+ (et l'autoprotolyse de l'eau). Si on néglige l'avancement de ces réactions devant $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, alors on dit que **les approximations des tampons (ou de Henderson)** sont vérifiées, et on conserve à l'équilibre :

$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On trouve donc le pH :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{1 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^{-3}} = \text{p}K_a = \boxed{9,2}$$

Vérification : Le tampon étant basique, HO^- est plus concentré que H_3O^+ ce qui veut dire que la **réaction prépondérante** peu avancée est :



Or l'avancement de cet équilibre vaut $x = [\text{HO}^-] = 10^{\text{pH}-14} = 10^{9,2-14} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, **ce qui est négligeable** devant $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et ne modifie donc pas les concentrations des espèces majoritaires : $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2) Le volume étant de 1,000 L, la concentration apportée de Ag^+ est de $0,40 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Cette concentration est en large excès devant les concentrations de NH_3 et NH_4^+ .

On commence par rechercher la réaction prépondérante très avancée.

On a vu à la question précédente que NH_3 et NH_4^+ ne donnaient que des réactions très limitées sur l'eau. La RP très avancée ne peut donc être qu'une complexation.

On a en présence la particule NH_3 et un large excès de l'accepteur Ag^+ .

La RP très avancée est donc probablement :

	Ag^+	+	NH_3	\rightleftharpoons	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$
apporté	0,40		$1,0 \cdot 10^{-3}$		0
bilan si totale	0,40		0		$1,0 \cdot 10^{-3}$
	(concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)				

Remarque : Avec le nombre de chiffres significatifs dont on dispose, cette RP n'a pas d'effet sur la concentration en Ag^+ qui reste quoi qu'il arrive à $0,40 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans tout l'exercice. Ce grand excès de Ag^+ devant $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ entraîne un pNH_3 très élevé à l'équilibre et donc on s'attend à ce que $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ soit négligeable devant $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$. Pour s'en convaincre, revoir les diagrammes de prédominance et de répartition des complexes argent-ammoniac vus dans le cours.

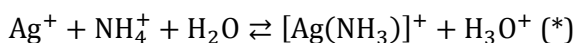
La solution est donc équivalente au mélange de :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ag}^+ : 0,40 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ : 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ \text{NH}_4^+ : 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{array} \right.$$

Y a-t-il entre ces espèces de nouvelles réactions prépondérantes très avancées ?

La dissociation spontanée du complexe et la réaction de l'ammonium sur l'eau sont évidemment peu avancées.

Reste la réaction entre Ag^+ et NH_4^+ . NH_4^+ est un acide, donc un donneur de NH_3 . On peut alors écrire :



Cet équilibre est très important parce qu'il est a priori plus avancé que la simple réaction de NH_4^+ sur l'eau. En effet, il est favorisé par la formation du complexe stable qui piège les molécules d'ammoniac. La question qu'il faut alors se poser est : le complexe est-il suffisamment stable pour déplacer fortement cet équilibre (*) vers la droite ? Si oui, alors (*) est à traiter comme une RP très avancée et on remarque que NH_4^+ se comporterait comme un acide fort !

Or ici, NH_4^+ est un acide très faible, donc aussi un mauvais donneur de NH_3 ($\text{p}K_a = 9,2$) et le complexe n'a pas une grande constante de formation ($\beta_1 = 10^{3,3}$) : on peut donc s'attendre à ce que (*) soit très peu avancée. Le calcul de sa constante d'équilibre $K_* = \beta_1 K_a = 10^{-5,9} \ll 1$ le confirme a priori. Par conséquent, il n'y a plus de RP très avancée et on peut passer à la dernière étape : déterminer les concentrations des espèces minoritaires.

On va faire l'hypothèse usuelle que les concentrations des espèces majoritaires ne sont pas modifiées par les équilibres peu avancés.

L'état final contient donc selon cette hypothèse :

$$\begin{cases} [\text{Ag}^+] = 0,40 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{NH}_4^+] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

Les espèces minoritaires dont on cherche à déterminer les concentrations sont donc : NH_3 , H_3O^+ , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ et HO^- .

On choisit alors les constantes d'équilibre dont une seule concentration est inconnue.

Ainsi, la concentration en NH_3 doit vérifier :

$$\beta_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]} = \frac{0,001}{0,4 \cdot [\text{NH}_3]}$$

... dont on tire :

$$[\text{NH}_3] = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$[\text{NH}_3]$ étant maintenant connue, on en déduit le pH par :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 9,2 + \log\left(\frac{1,3 \cdot 10^{-6}}{1,0 \cdot 10^{-3}}\right) = 6,3 \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

D'où immédiatement :

$$[\text{HO}^-] = 2,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On trouve enfin, en utilisant β_2 :

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Les concentrations des espèces minoritaires étant toutes complètement négligeables devant celles des espèces majoritaires, aucun des équilibres qui les impliquent ne peuvent les modifier significativement, ce qui valide l'hypothèse et permet de conclure :

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= 0,40 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ &= 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{NH}_4^+] &= 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Conclusion : les ions Ag^+ introduits ont eu un effet inattendu : ils ont fait passer le pH de 9,2 (tampon ammoniacal) à 6,3. Ceci est dû au fait qu'ils ont consommé les molécules NH_3 et ont ainsi complètement déséquilibré le tampon.