

# Exercice de cours - Oxydoreduction

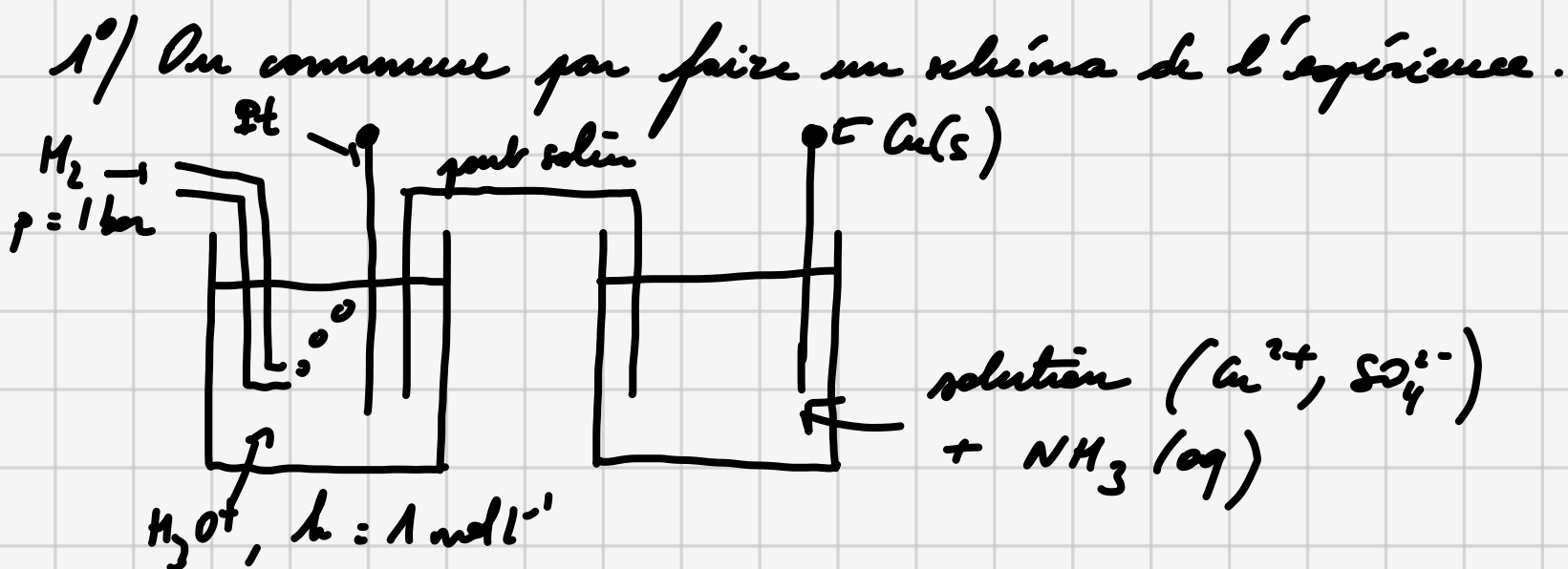
## Exercice XII.5 – Couples $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ et $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}$

On réalise une pile en associant une E.S.H. à une demi-pile constituée d'un fil de cuivre plongeant dans un volume  $V = 40,0 \text{ mL}$  d'une solution de sulfate de cuivre (II) à  $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ , à laquelle on ajoute  $V' = 10,0 \text{ mL}$  d'ammoniac à  $C' = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ . On admet qu'il ne se forme que le complexe  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  et que la concentration des ions  $\text{NH}_4^+$  est négligeable devant  $\text{NH}_3$ .

1. Déterminer la f.é.m de la pile à partir de  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ ,  $\beta_4$ ,  $C$ ,  $V$ ,  $C'$ ,  $V'$ .

2. Calculer  $E^\circ([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu})$ .

Données :  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$ ,  $\log \beta_4([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 13,2$ .



Soit  $\mathcal{E}$  la f.é.m de cette pile :  $\mathcal{E} = E_D - E_G$  de la réaction avec  $\text{NH}_3$

A droite plusieurs couples sont présents. A l'équilibre, tous ces potentiels sont identiques. On aura donc notamment :

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E_{\text{ESH}} = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) \\ &= E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{C^\circ}{[\text{Cu}^{2+}]_q} \right) \end{aligned}$$

Il faut évaluer  $[\text{Cu}^{2+}]_q$  :

$x$	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$		
E.I	$C_1$	$C_2$	0
E.éq	$C_1 - x = 0$	$C_2 - 4x = 0$ $C_2 = 4C_1$	$x = C_1$

avec  $C_1 = \frac{CV}{V+V'} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$C_2 = \frac{C'V'}{V+V'} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

$\hookrightarrow x_{\text{max}} = C_1$  ( $\beta_4$  est donc si grand que  $x \approx C_1$ )

Rq :  $4C_1 = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  m. o. c. que  $C_2$

2) après la loi d'action des masses :

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_q (\text{C}^\circ)^4}{[\text{Cu}^{2+}]_q [\text{NH}_3]_q^4} = \frac{C_1}{E (C_2 - 4C_1)^4} (\text{C}^\circ)^4$$

soit :  $[\text{Cu}^{2+}]_q = E = \frac{C_1}{\beta_4 (C_2 - 4C_1)^4} (\text{C}^\circ)^4$

Finalement,  $\mathcal{E} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - 0,03 \log \left[ \frac{\beta_4 (C_2 - 4C_1)^4}{C_1 (\text{C}^\circ)^3} \right]$

ou encore :

$$\mathcal{E} = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - 0,03 \log \left( \frac{\beta_4 (C'V' - 4CV)^4}{CV (V+V')^3 (\text{C}^\circ)^3} \right)$$

2) On applique ici la méthode du cours :

$$\begin{array}{l|l} \text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu} & [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2e^- = \text{Cu} + 4\text{NH}_3 \\ E_1 = E_1^\circ - \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{\text{C}^\circ}{[\text{Cu}^{2+}]} \right) & E_2 = E_2^\circ - \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] (\text{C}^\circ)^3} \right) \end{array}$$

Toutes les espèces du cuivre  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  étant présentes, les potentiels sont identiques à l'équilibre :

$$E_{1q} = E_{2q}$$

ie :

$$E_1^\circ - \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{\text{C}^\circ}{[\text{Cu}^{2+}]_q} \right) = E_2^\circ - \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{NH}_3]_q^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_q (\text{C}^\circ)^3} \right)$$

ce :

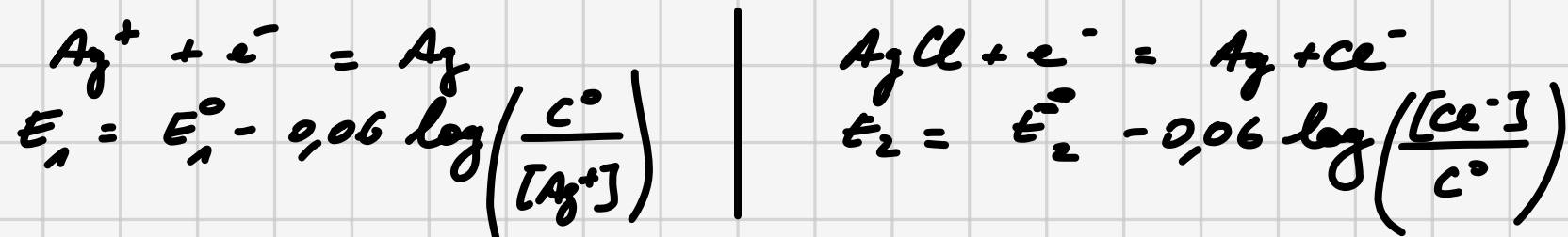
$$E_2^\circ = E_1^\circ - \frac{0,06}{2} \log \left( \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_q (\text{C}^\circ)^4}{[\text{Cu}^{2+}]_q [\text{NH}_3]_q^4} \right)$$

$$E_2^\circ = E_1^\circ - 0,03 \log \beta_4$$

### Exercice XII.6 – Couples $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ et $\text{AgCl(s)}/\text{Ag(s)}$

Déterminer le potentiel standard du couple  $\text{AgCl(s)}/\text{Ag(s)}$  connaissant celui du couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  et le produit de solubilité de  $\text{AgCl}$ .

Données :  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$  et  $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,7$ .



En mettant tous les espèces en présence et en atteignant l'équilibre on aura :

$$E_{1,q} = E_{2,q}$$

(=)

$$E_1^\circ - 0,06 \log \frac{c^\circ}{[\text{Ag}^+]_q} = E_2^\circ - 0,06 \log \left( \frac{[\text{Cl}^-]_q}{c^\circ} \right)$$

$$\text{Or : } K_s = \frac{[\text{Ag}^+]_q [\text{Cl}^-]_q}{(c^\circ)^2} \quad \text{et donc}$$

$$E_2^\circ = E_1^\circ - 0,06 \log \left( \frac{(c^\circ)^2}{[\text{Ag}^+]_q [\text{Cl}^-]_q} \right)$$

$$E_2^\circ = E_1^\circ - 0,06 \text{ p}K_s$$