

SANKOFF  
Grégoire

Exercice SA-4:

Considérons les couples en solution:  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ \quad E_2^{\circ} = 0,16\text{V} : \text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$

$\text{Cu}^+/\text{Cu(s)} \quad E_1^{\circ} = 0,52\text{V} : \text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu(s)}$

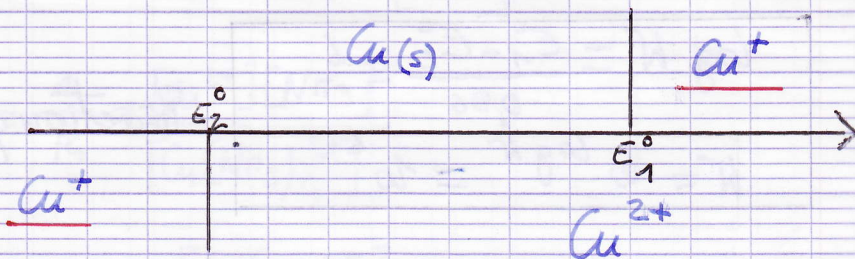
$$E_2 = E_2^{\circ} + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

$$E_1 = E_1^{\circ} + \frac{0,06}{1} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

Choix du domaine frontière tel que:

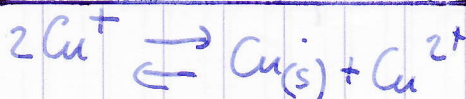
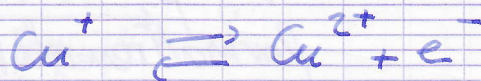
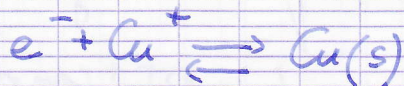
$$a(\text{Cu}^+) = a(\text{Cu(s)}) \equiv 1 \quad \rightarrow \quad [\text{Cu}^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

D'où les DP:



$\text{Cu}^+$  occupe deux DP disjoints  $\rightarrow$  Il n'est pas stable en solution  $\rightarrow$  Il se dismuté en solution aqueuse.

Selon l'équation bilan:





Remarque: Quelle est la constante de cette réaction? Sa valeur?

$$K = \frac{a(\text{Cu(s)}) a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Cu}^+)^2} = \frac{1 [\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2}$$

à l'équilibre thermodynamique de la réaction

$$E_{\text{sol}} \stackrel{\uparrow}{=} E_2 = E_1$$

éq. th.

$$E_2^0 + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Cu}]}{[\text{Cu}^+]} = E_1^0 + \frac{0,06}{1} \log [\text{Cu}^+]$$

$$\frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2} = E_1^0 - E_2^0$$

$$\log K = \frac{E_1^0 - E_2^0}{0,06} = 6$$
$$K = 10^{\log K} = 10^6$$

Réaction quantitative

2) Qu'en est-il en milieu ammoniacal?

Sachant  $\log \beta_4 = 12,6$

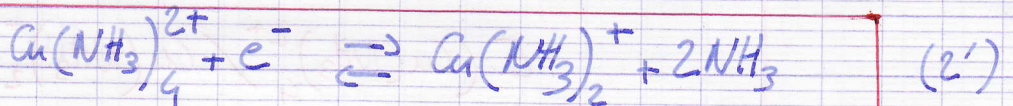
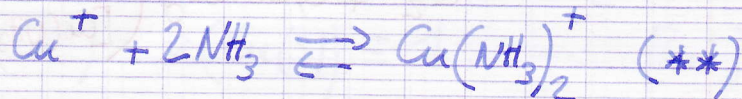
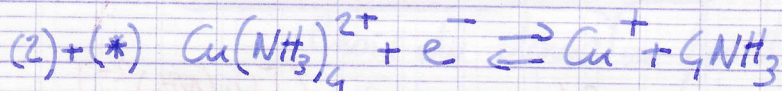
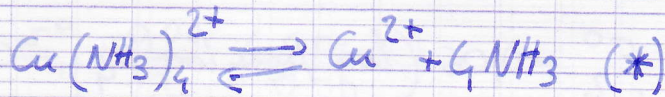
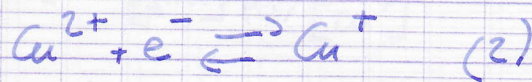
formation globale de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

$\log \beta_2 = 10,8$   
formation globale de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$



→ les nouveaux couples  $\begin{cases} \text{Cu}^{+II} / \text{Cu}^{+I} \\ \text{Cu}^{+I} / \text{Cu}^0 \end{cases}$   $\xrightarrow{E_2^{0'}}$   
 sont désormais  $\begin{cases} \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ \\ \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Cu}(s) \end{cases}$   $\xrightarrow{E_1^{0'}}$

2 a) Déterminons  $E_2^{0'}$ :



$$K_* = \frac{1}{\beta_4} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$$

$$K_{**} = \beta_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Cu}^+][\text{NH}_3]^2}$$

$$\rightarrow [\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{\beta_4 [\text{NH}_3]^4}$$

$$\rightarrow [\text{Cu}^+] = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]}{\beta_2 [\text{NH}_3]^2}$$



Pour déterminer  $E_2^{\circ'}$ , on part de ce qu'on connaît:

$$E_2 = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)}$$

$$= E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)} = E_2^{\circ} + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

$$= E_2^{\circ} + 0,06 \log \left( \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{\beta_4 [\text{NH}_3]^4} \cdot \frac{\beta_2 [\text{NH}_3]^2}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]}\right)$$

$$= E_2^{\circ} + 0,06 (\log \beta_2 - \log \beta_4) + 0,06 \log \left( \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{NH}_3]^2 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]}\right)$$

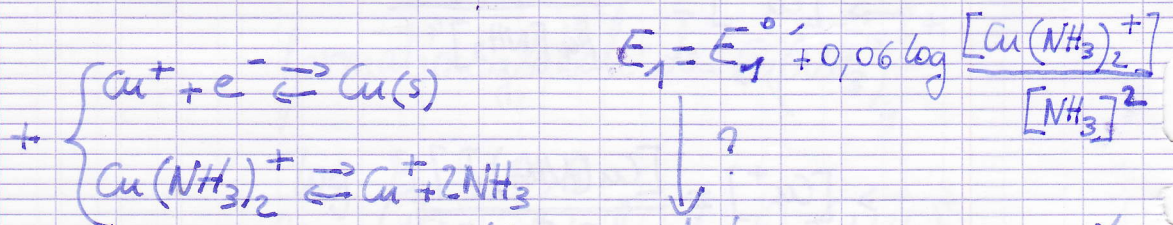
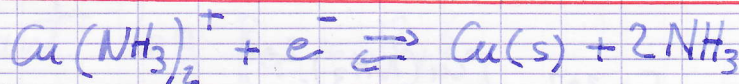
$$= E_2^{\circ'} + 0,06 \log \left( \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] [\text{NH}_3]^2}\right)$$

$$= E_{(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+)}$$

Par identification:

$$E_2^{\circ'} = E_2^{\circ} + 0,06 (\log \beta_2 - \log \beta_4) = 0,052 \text{ V}$$

2) b)  $E_1^{\circ'}$  ?



On repart de ce qu'on connaît



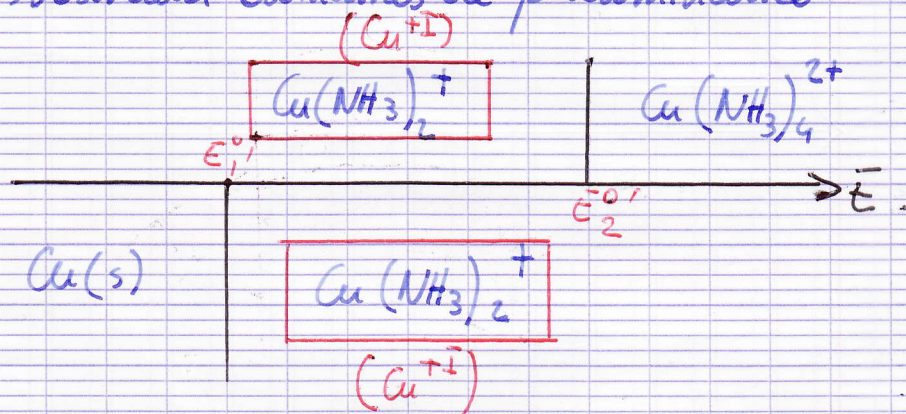
SANNOFF  
Grégoire  
Suite SA4

$$\begin{aligned}
 \bar{E}_1 &= \bar{E}_{(\text{Cu}^{+I}/\text{Cu}^0)} = \bar{E}_{(\text{Cu}^+/\text{Cu})} \\
 &= E_1^0 + 0,06 \log [\text{Cu}^+] \\
 &= E_1^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]}{\beta_2 [\text{NH}_3]^2} \\
 &= E_{(\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Cu}(s))} \\
 &= \underbrace{E_1^0 - 0,06 \log \beta_2}_{E_1^{0'}} + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2}
 \end{aligned}$$

Par identification :

$$E_1^{0'} = E_1^0 - 0,06 \log \beta_2 = -0,128 \text{ V}$$

→ Nouveaux domaines de prédominance :



Le cuivre au degré d'oxydation +I ne se dismuté pas dans une solution ammoniacale lorsqu'il est complexé sous la forme d'une espèce appartenant à deux couples pour laquelle les domaines de prédominance ont une partie commune.

CL: la complexation a permis de stabiliser le cuivre au degré d'oxydation +I