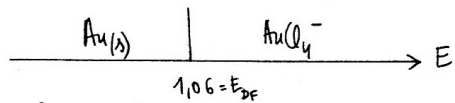




$$\rightarrow E = E^\circ + \frac{0,06}{3} \log \frac{[AuCl_4^-]}{[Cl^-]^4} \Rightarrow E = E^\circ + 0,08 + 0,02 \log [AuCl_4^-]$$

Ici  $[Cl^-] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  (car  $p(Cl) = 1$ )

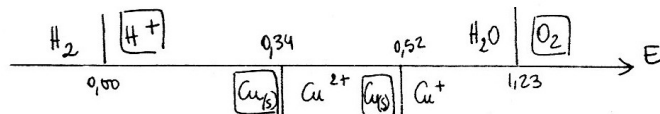
Mais pour dessiner un diagramme de D.P. il faut également fixer  $[AuCl_4^-]$  sur le D.F. Par exemple  $[AuCl_4^-] = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow$  Alors  $E_{DF} = 1,00 + 0,08 - 0,02 = 1,06V$



Réactions Redox

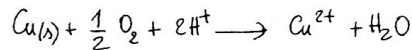
**EXSAS.17**

Trouver les D.P.



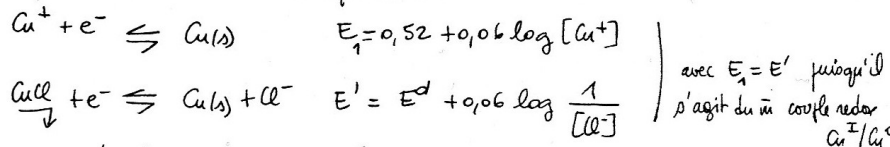
Les domaines de prédominance de  $Cu_{(s)}$  et  $H^+$  sont compatibles,  $\rightarrow$  il n'y a donc pas de réaction d'oxydoréduction.

En revanche, en présence de dioxygène, il y a oxydation du cuivre en  $Cu^{II}$  (l'oxydant le plus fort, ici  $O_2$ , réagit avec le réducteur le + faible, ici  $Cu_{(s)}$  pour le couple  $Cu^{2+}/Cu$ )



**EXSAS.18** le cuivre I ( $Cu^+$ ) dans les conditions <sup>initiales</sup> de l'exercice n'est pas stable (il se dissout). la précipitation de  $CuCl$  va modifier le couple redox de  $Cu^+$  et son potentiel standard ce qui va stabiliser  $Cu^+$ .

• Pour le couple  $Cu^+/Cu^0$  on a 2 possibilités :



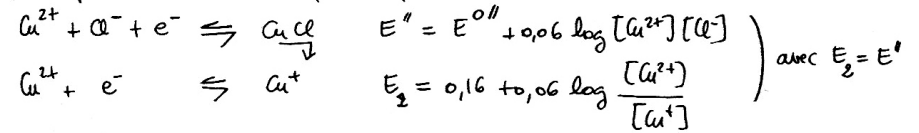
Or, en présence de  $CuCl$ , on a la relation supplémentaire  $K_s = [Cu^+][Cl^-]$

soit  $E_1 = E'$  qui s'écrit  $E_1 = 0,52 + 0,06 \log \frac{K_s}{[Cl^-]} = 0,52 - 0,06 pK_s + 0,06 \log \frac{1}{[Cl^-]}$

$$= E^\circ + 0,06 \log \frac{1}{[Cl^-]} = E'$$

d'où  $E^\circ = E^\circ(CuCl / Cu_{(s)}) = 0,52 - 0,06 pK_s = 0,10V$

• Pour le couple  $Cu^{II}/Cu^I$  2 expressions possibles :



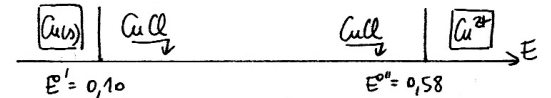
De plus on a toujours, en présence de  $CuCl$ , la relat°  $[Cu^+] = \frac{K_s}{[Cl^-]}$

d'où :  $E_2 = 0,16 + 0,06 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} = 0,16 + 0,06 pK_s + 0,06 \log [Cu^{2+}][Cl^-]$

$$= E^{\circ''} + 0,06 \log [Cu^{2+}][Cl^-] = E''$$

d'où  $E^\circ = E^\circ(Cu^{2+}/CuCl) = 0,58V$

On peut tracer les D.P. :



La R.P. est donc :  $Cu_{(s)} + Cu^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons 2CuCl \downarrow$  avec  $CuCl$  stable.

La constante  $K = \frac{1}{[Cu^{2+}][Cl^-]^2}$  de cette réaction se calcule en remarquant que les potentiels redox des 2 couples en présence sont égaux à l'équilibre thermodynamique :

$$E(Cu_{(s)}/CuCl) = E(CuCl/Cu^{2+})$$

$$0,10 - 0,06 \log [Cl^-] = 0,58 + 0,06 \log [Cu^{2+}][Cl^-]$$

soit  $0,06 \log \frac{1}{[Cu^{2+}][Cl^-]^2} = 0,58 - 0,10 = 0,48$  d'où  $\log K = \frac{0,48}{0,06} = 8$

d'où  $K = 10^8$  Réaction quantitative

On part initialement des proportions stoechiométriques :  $[Cu^{2+}] = \frac{[Cl^-]}{2} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

donc, dans l'état final on a encore  $[Cu^{2+}] = \frac{[Cl^-]}{2} = \epsilon$ .

d'où, en remplaçant dans l'expression de K :  $K = 10^8 = \frac{1}{4\epsilon^3} \rightarrow \epsilon = \left(\frac{10^{-8}}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$

d'où  $[Cu^{2+}] = 1,36 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[Cl^-] = 2,72 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  dans l'état final