

**Exercice VI-1 :*****Influence de la complexation sur les équilibres d'oxydoréduction******Énoncé***

Soit la pile : 1 - Ag / Ag⁺ + NO₃⁻ + K⁺CN⁻ // Ag⁺ + NO₃⁻ / Ag + 2

Dans le compartiment de gauche, les concentrations apportées sont :

$$[\text{Ag}^+] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} ; [\text{CN}^-] = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

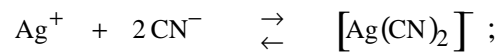
et dans celui de droite :

$$[\text{Ag}^+] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L.}$$

La f.e.m. de la pile vaut 1,08 V ; en déduire la constante globale de complexation du complexe [Ag(CN)₂]⁻.

Correction :

On suppose que les ions Ag^+ sont complexés totalement dans le compartiment 1 selon la réaction ci-dessous de constante β_2 :



$$\text{donc } [[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-] = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{et } [\text{CN}^-] = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{d'où } E_1 = E^\circ_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}} + \frac{0,06}{1} \log \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2}$$

$$\text{avec } E^\circ_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-/\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \log \beta_2$$

De la fem, on en déduit :

$$0,06 \log \beta_2 = \text{fem} - 0,06 \log \frac{[\text{Ag}^+]_{(2)} \cdot [\text{CN}^-]_{(2)}^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]_{(2)}} \text{ soit}$$