

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

Soit la pile : 1 - Ag / Ag<sup>+</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + K<sup>+</sup>CN<sup>-</sup> // Ag<sup>+</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup> / Ag + 2

Dans le compartiment de gauche, les concentrations apportées sont :

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

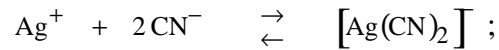
et dans celui de droite :

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

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

**Correction :**

On suppose que les ions  $\text{Ag}^+$  sont complexés totalement dans le compartiment 1 selon la réaction ci-dessous de constante  $\beta_2$  :



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

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

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

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

De la fem, on en déduit :

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