

## PARTIE 1 : Détermination par calorimétrie de la variation de l'enthalpie d'oxydoréduction entre les espèces Cuivre et Zinc (environ 8 points)

### I-Introduction :

Vous avez tous(tes) effectués les TP CH1 et CH4, relatifs aux quantités de chaleur mises en jeu par dissolution de sels, et aux réactions d'oxydoréduction mises en jeu au cours d'un dosage potentiométrique et au sein de piles électrochimiques.

Dans ce TPS nous nous intéressons à la quantité de chaleur échangée lors d'une réaction d'oxydoréduction.

### II-Matériels et solutions nécessaires pour la calorimétrie

#### Matériels :

- Fioles jaugées de 250 mL, 1 L, 10 L (incertitude relative :  $\Delta V/V = 1/1000$ )
- Bêchers de 50 mL, 100 mL, pipettes pasteur
- Un thermomètre (jusqu'à + 30°C) gradué au 1/10ème
- Agitateur magnétique + barreaux aimantés larges
- Balance de précision :  $\pm 0,1$  mg + Balance :  $\pm 0,1$  g
- Un calorimètre supposé adiabatique dont la valeur en eau  $\mu = 35 \pm 5$  g

#### Produits :

- Zinc en poudre à 85 % de pureté, de granulométrie inférieure à 40 microns
- Le sulfate de cuivre « penta hydrate » de formule chimique  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O(s)}$
- 10 L de solution de sulfate de cuivre ( $\text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$ )<sub>aq</sub> de densité  $d = 1,012$ . Cette solution a été préparée par notre technicien-ne de la plateforme TP Chimie pour votre TP CH4 (Oxydoréduction), en dissolvant 249,68 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O(s)}$  dans une fiole de 10 L.

#### Données :

Espèces	M (g.mol <sup>-1</sup> )	Cp (J.K <sup>-1</sup> .kg <sup>-1</sup> )	E°M <sup>2+</sup> /M(V)	$\overline{\Delta_f H_{298}^\circ}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) (M <sup>2+</sup> ) <sub>aq</sub>
Cu	63,5	385	0,34	
Zn	65,4	318	-0,76	
Cu <sup>2+</sup>				65,8
Zn <sup>2+</sup>				-152,8
H <sub>2</sub> O(l)	18	4185		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	96			

- Les capacités thermiques de toutes les solutions aqueuses seront prises égales à celle de l'eau pure. **Nous négligeons les capacités thermiques des espèces métalliques solides et des impuretés, à justifier a posteriori (cf Q6 partie 1).** Vous prendrez  $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour vos calculs

### III-Rapport expérimental de la réaction d'oxydoréduction

Le graphe 1 en annexe présente l'évolution de la température (en°C ) au sein du calorimètre à pression constante du laboratoire, en fonction du temps (en min).

**Vous trouverez ici les réponses que nous attendions avec leurs justifications qui devraient apparaître comme telles dans toute analyse/résolution de problèmes que vous nous soumettez en TP, TD ou IE.**

**Vous noterez que nous attendons à la fois les expressions littérales et les valeurs numériques avec les bonnes unités. Toute simplification d'expression est justifiée.**

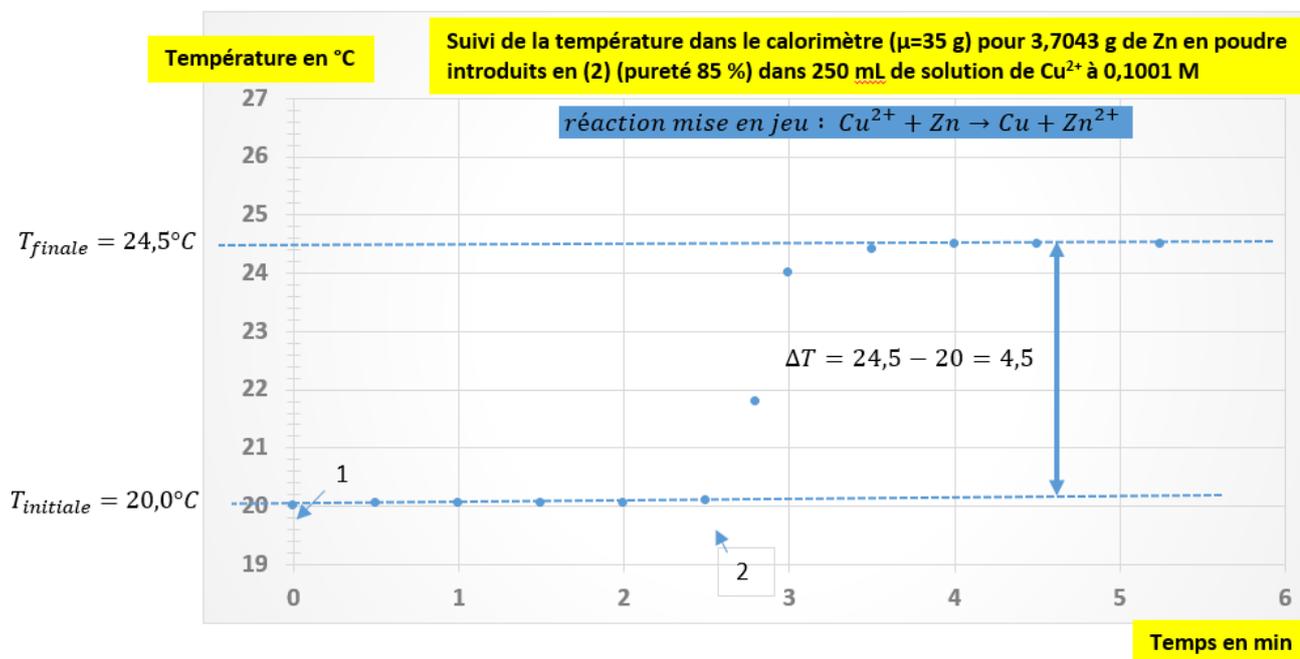
Cette expérience est relative à la calorimétrie : par conséquent, c'est la formule  $\zeta \Delta_r \overline{H}_T^\circ + \int_{T_i}^{T_f} \sum C_p(\text{constituants de l'état final} + \text{calo}) dT = 0$  qui permettra de trouver le  $\Delta_r \overline{H}_T^\circ$ .

Il va vous falloir avoir accès à un  $\Delta T$ , à l'état de système en quantité à l'état initial, à la réaction mise en jeu pour avoir accès à l'état du système à l'état final.

D'après l'énoncé, vous avez une solution de  $\text{Cu}^{2+}$  dans laquelle vous allez ajouter du Zn.

Il s'agit d'une réaction d'oxydo-réduction (c'est dans le titre de la partie 1) et vu en **CM (page 85 du poly de cours et TD (pile Daniell page 195))**. Dans l'énoncé, vous trouvez par ailleurs les potentiels standard de ces couples pour confirmer que ce sont bien les espèces à considérer.

**Question 1 :** Apporter les informations pertinentes manquantes sur le graphe (voir annexe à rendre).



Il faut légendier les axes et donner un titre. La figure doit aussi permettre à un lecteur d'avoir des informations pertinentes pour en faire l'exploitation rapidement. Donc les conditions expérimentales doivent être apportées. Pour trouver la variation d'enthalpie de la réaction, on aura besoin de connaître le  $\Delta T$  et le système final. Le tracé en pointillé permet au lecteur de savoir comment on détermine une température initiale et finale. Il faut aussi que la composition du système en terme de quantité soit mentionnée : la masse et la pureté du Zn est donc indiquée, ainsi que la  $[\text{Cu}^{2+}]$  et son volume. De cette manière, le système initial peut être calculé à savoir  $n_{\text{Zn}_{\text{initial}}}$  et  $n_{\text{Cu}^{2+}_{\text{initial}}}$ . Connaissant la réaction (et on peut aussi la mentionner sur le graphique), le lecteur pourra, sans relire l'énoncé, calculer  $n_{\text{Zn}_{\text{final}}}$  et  $n_{\text{Cu}^{2+}_{\text{final}}}$ , et appliquer ensuite la formule relative à la calorimétrie.

(voir aussi votre fascicule de TP chimie 2A page 19)

**Question 2 :** Écrire la réaction mise en jeu et justifiez pourquoi la mise en œuvre de cette réaction est appropriée pour déterminer quantitativement la variation de son enthalpie.

D'après le titre du sujet, vous devez trouver la réaction d'oxydo-réduction mise en jeu. D'après vos connaissances, vous avez besoin de potentiels standard de couples qui sont dans votre tableau de données.

La réaction mise en jeu est donc :  $Cu^{2+} + Zn \rightleftharpoons Cu + Zn^{2+}$ . Dans un premier temps, vous pouvez écrire cette réaction avec une double flèche. Pour trouver si c'est le sens 1 ou 2 qui est favorisé, vous pouvez le justifier par la règle du gamma. Pour l'écrire avec une simple flèche, il faut prouver que la réaction est totale. Et pour prouver que « *la mise en œuvre de cette réaction est appropriée pour déterminer quantitativement la variation de son enthalpie* », c'est ce que vous devez faire. Pour prouver qu'une réaction sens 1 peut être considérée comme totale :

Méthode simpliste : utiliser vos connaissances (page 90 de votre poly de cours) :

Si, comme dans les chapitres précédents, on considère que la réaction sera totale pour  $K > 10^4$ , cela implique ici que  $E^\circ_{Ox1/Red1} - E^\circ_{Ox2/Red2}$  soit supérieur à  $\frac{0,24}{n}$ . Lors d'un dosage, seules des réactions entre espèces de potentiels standards très différents pourront ainsi être utilisées, afin d'avoir une transformation complète de l'entité à doser. On dira alors que la réaction est quantitative. Il faudra aussi que la réaction se fasse rapidement.

Ici, c'est bien le cas :  $fem^\circ$  est de 1,1 V (0,34 - (-0,76)) et  $n$  électron = 2.

$$0,55 \gg 0,12$$

Avec cette méthode, vous faites état juste d'une connaissance (valeur de 0,24 page 90 sans forcément comprendre d'où elle vient).

Méthode plus complète (et plus conforme à ce qu'on attend comme réponse pour un élève ingénieur) :

Le calcul de la constante :

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln K^\circ_T = -nF\mathcal{E}^\circ = -nF(E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{anode}}) = -nF(E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn})$$

$$\ln K^\circ_T = (nF(E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} - E^\circ_{Zn^{2+}/Zn}))/RT = (2 \times 96500 (0,34 + 0,76))/8,314 \times 298 = 85,68$$

$$K^\circ_T = 1,6 \cdot 10^{37}$$

On peut dire que  $K^\circ_T = 1,6 \cdot 10^{37} \gg 10^4$  donc réaction totale

Mais pour donner une réponse complète scientifiquement : on peut aller un peu plus loin en exploitant l'expression de la constante en fonction des activités.

$$K^\circ_T = \frac{a_{Zn^{2+}} \times a_{Cu}}{a_{Zn} \times a_{Cu^{2+}}} = \frac{[Zn^{2+}]_{\text{final}}}{[Cu^{2+}]_{\text{final}}} = 1,6 \cdot 10^{37},$$

Il est important de respecter les conventions d'écriture. On n'a pas le droit d'écrire [Zn] pour le solide. Une concentration de solide, ça n'existe pas. En revanche on parle d'activité d'un solide et sa valeur est de 1. Il faut donc l'écrire comme tel.

NB : activité des solides = 1 et  $a_{Zn^{2+}} = \frac{[Zn^{2+}]}{C^\circ}$ , avec  $C^\circ = 1 \text{ M}$

Le rapport  $\frac{[Zn^{2+}]_{final}}{[Cu^{2+}]_{final}}$  est extrêmement grand (de l'ordre de  $10^{37}$ ), c'est que le dénominateur, c'est-à-dire  $[Cu^{2+}]_{final}$  est extrêmement faible et tend vers 0.

Si vous utilisez cette méthode, vous prouvez par le calcul que la réaction est totale en montrant que vous avez compris que le seuil de  $10^4$  donné dans le poly de cours est en lien avec l'expression de la constante.

**Question 3 :** Écrire et justifier le bilan énergétique à mettre en œuvre pour accéder  $\Delta_r \overline{H}_T^\circ$ .

$P = \text{cte}$  donc  $Q_p = \Delta H$  et pas d'échange de chaleur avec l'extérieur,  $Q_p = \Delta H = 0$

$$\zeta \Delta_r \overline{H}_T^\circ + \int_{T_i}^{T_f} \sum C_p(\text{constituants de l'état final} + \text{calo}) dT = 0$$

**Question 4 :** Poser un tableau d'avancement et calculer  $\Delta_r \overline{H}_T^\circ$  en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Bilan matière avant réaction :

Il faut connaître le nombre de mole de  $\text{Cu}^{2+}$

$$\text{Masse molaire } \text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O} = 63,5 + 96 + 5 \times 18 = 249,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{n_{\text{Cu}^{2+}}}{10 \text{ (L)}} = \frac{m_{\text{Cu}^{2+}}}{10 \times \text{MM}_{\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}}} = 0,100072 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$n_{\text{Cu}^{2+} \text{ dans bécher}} = \frac{m_{\text{Cu}^{2+}}}{10 \times \text{MM}_{\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}}} \times 0,25 = 0,02502 \text{ mole}$$

Idem pour le Zn

$$n_{\text{Zn dans bécher}} = \frac{m_{\text{Zn}}}{\text{MM}_{\text{Zn}}} \times 0,85 \text{ (degré de pureté)} = 0,04814 \text{ mole}$$

Ensuite, à la question 2, vous avez montré que la réaction était totale entre  $\text{Cu}^{2+}$  et Zn.

Donc c'est le  $\text{Cu}^{2+}$  qui est limitant.

	$\text{Cu}^{2+}$	Zn	Cu	$\text{Zn}^{2+}$
État initial en mole	<b>0.025</b>	<b>0.048</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
État final en mole	<b>0</b>	$0.048 - 0.025 = \mathbf{0.023}$	<b>0.025</b>	<b>0.025</b>

On remarque que les données de  $C_p$  sont en massique (par kg) et non en molaire. Par conséquent, il va nous falloir décrire le système en masse (kg).

Après réaction, on a toujours une solution aqueuse contenant des sulfates et du  $\text{Zn}^{2+}$ , dont on veut connaître la masse. Dans l'énoncé, la solution de sulfate de cuivre initiale a une densité de 1,012 (donc  $\rho = 1,012 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ). Après réaction, on a une solution de sulfate de  $\text{Zn}^{2+}$ . On peut faire l'approximation que la densité sera quasi identique. Le  $\text{Zn}^{2+}$  a « remplacé » le  $\text{Cu}^{2+}$ , les masses molaires de  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  sont très similaires.

Calcul de la masse de solution après réaction :

$$masse_{solution} = 250 \times \rho = 250 \times 1,012 = 253 \text{ g} = 0,253 \text{ kg}$$

Il y a aussi du cuivre Cu, mais on demande à négliger le Cp des formes métalliques. Donc aucun intérêt à calculer la masse de Cu.

Le calorimètre a contribué à récupérer une partie de la chaleur dégagée.  $\mu_{calo} = 35 \text{ g} = 0,035 \text{ kg}$

L'expérience a été faite pour 0,025 mole de  $\text{Cu}^{2+}$  et a permis d'obtenir un  $\Delta T = +4,5 \text{ K}$

La relation suivante :

$$\zeta \Delta_r \overline{H}_T^\circ + \int_{T_i}^{T_f} \sum Cp(\text{constituants de l'état final} + \text{calo}) dT = 0$$

Devient :

$$0,025 \Delta_r \overline{H}_T^\circ + \int_{20,0}^{24,5} ((m_{solution} + \mu_{calo}) \times Cp_{eau}) dT = 0$$
$$\Delta_r \overline{H}_T^\circ = \frac{-(0,253 + 0,035) \times 4185 \times (24,5 - 20)}{0,025} = -216,95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Question 5 :** Établir la liste des différentes sources d'erreurs systématiques et aléatoires.

Lecture de température : thermomètre, pesée : balance, volume de solution dans bécher et surtout **l'agitation**. En effet, pour accéder à la variation d'enthalpie de la réaction, il faut que la réaction soit **totale et très rapide** : thermodynamiquement elle est totale dans le sens 1 (nous l'avons prouvé par le calcul de la constante) mais il faut aussi s'assurer que les conditions opératoires permettent la « rencontre » entre  $\text{Cu}^{2+}$  et le Zn. Pour cela, il faut assurer, par l'agitation, la dispersion du Zn introduit pour optimiser les chances de rencontre entre les 2 molécules qui doivent interagir. C'est aussi pour cette raison que le Zn est en poudre.

**Question 6 :** Justifier la validation ou non des approximations posées dans cette expérience et conclure.

Pour valider les approximations, il faut calculer la valeur théorique de la variation d'enthalpie de cette réaction puisque nous en avons la possibilité grâce aux données et la comparer à la valeur obtenue par l'expérience :

$$\Delta_r \overline{H}_T^\circ \text{ loi de Hess} = \Delta_f \overline{H}_{\text{Zn}^{2+}}^\circ - \Delta_f \overline{H}_{\text{Cu}^{2+}}^\circ = -152,8 - 65,8 = -218,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r \overline{H}_T^\circ \text{ expérimentale} = -217,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Écart} = \frac{218,6 - 217,0}{218,6} = 0,7 \%$$

Écart très faible donc toutes les approximations sont valides.

**Question BONUS :**

Que signifie ces pictogrammes et quelles précautions y sont associées ?



J'altère la santé / couche d'ozone

Dangers la **santé** / Dangers pour **l'environnement**



Je ronge

Dangers la **santé** / Dangers **physiques**



Je pollue

Dangers pour **environnement**

Précautions : blouse/lunettes/gants pour les pictogrammes 1 et 2/flacons de récupération pour le pictogramme 3.

## PARTIE 2 : Effet de la complexation sur le potentiel RedOx (environ 12 points)

### I-Introduction :

L'ion thiocyanate  $SCN^-$  donne un **complexe soluble très stable** avec les ions cuivre de la forme  $[Cu(SCN)_z]^{2-z}$ , **l'indice de coordination entier, positif « z »**. Afin de déterminer expérimentalement la **constante de formation** «  $K_f$  » de ce complexe supposée très grande, et l'indice de coordination, on réalise l'expérience représentée sur la figure 1, dont le matériel nécessaire est décrit ci-après.

### II-Matériels et solutions nécessaires pour

#### Matériels :

- Burette graduée de 25 mL gradué au 1/10ème + Statif et support de burette
- Bêchers de 2000 mL
- Agitateur magnétique + barreaux aimantés larges
- 1 pont salin
- Voltmètre graduation au mV + Câbles et pinces + 2 électrodes de cuivre

#### Produits :

- 2 L de solution de sulfate de cuivre ( $(Cu^{2+}, SO_4^{2-})_{aq}$ ) de concentration  $C_{Cu^{2+ini}} = 1,0 \cdot 10^{-4} M$
- Solution, aqueuse, thiocyanate de potassium ( $(K^+, SCN^-)_{aq}$ ) de concentration  $C_{SCN^-} = 5 M$

Données :  $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059V$  à 298 K, M signifie mol.L<sup>-1</sup>

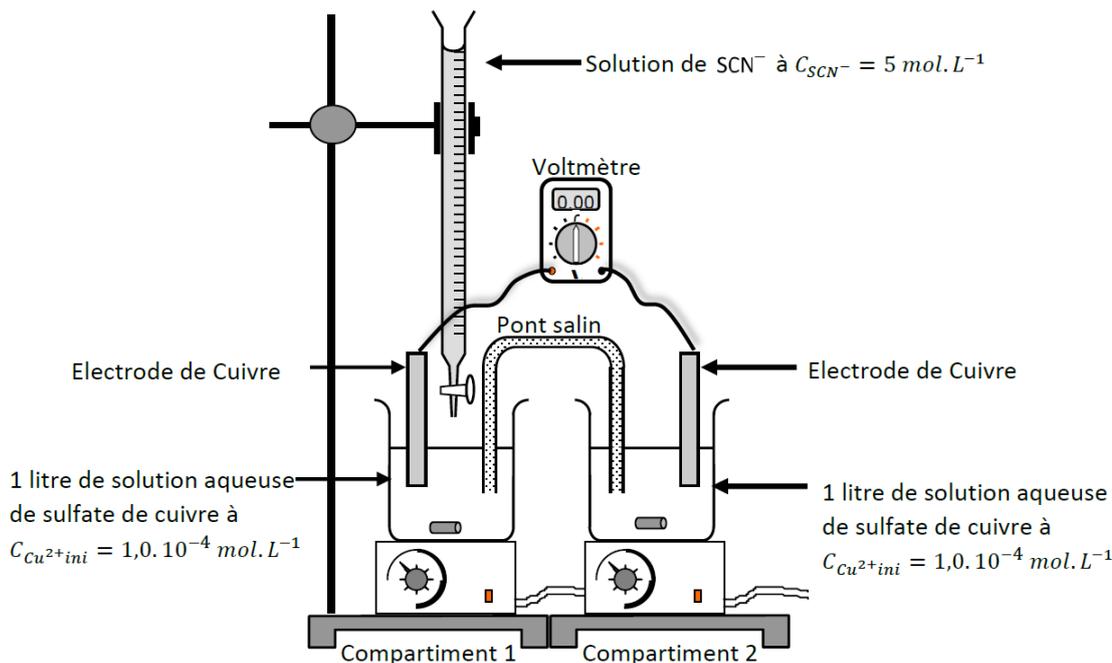


Figure 1: Montage expérimental de la pile de complexation (à 298 K, P= 1 atm).

À l'aide d'une burette, un volume  $V_{SCN^-}$  de la solution aqueuse de thiocyanate de potassium de concentration  $C_{SCN^-} = 5 \text{ mol.L}^{-1}$  est versé dans le compartiment 1. L'évolution de la mesure de f.e.m. ( $\varepsilon = E_2 - E_1$ ) de la pile formée est mesurée pour différents ajouts de la solution du thiocyanate.

### III-Rapport expérimental de la réaction de complexation

Le Tableau 1 présente les résultats obtenus à 298 K

Pour vous aider !

L'effet de la dilution par l'addition de la solution du thiocyanate pourra être négligé et, la concentration des ions thiocyanate dans cette solution étant très élevée, il pourra être considéré que pour toutes les valeurs de volume de solution de thiocyanate ajoutée, l'ion thiocyanate est en large excès, après la formation de complexe  $[Cu(SCN)_z]^{2-z}$  dans le compartiment 1.

**Vous trouverez ici les réponses que nous attendions avec leurs justifications qui devraient apparaître comme telles dans toute analyse/résolution de problèmes que vous nous soumettez en TP, TD ou IE.**

**Vous noterez que nous attendons à la fois les expressions littérales et les valeurs numériques avec les bonnes unités. Toute simplification d'expression est justifiée.**

Vous avez à disposition un schéma de pile (association de 2 ½ piles) et un tableau qui vous indique que la fem va varier au fur et à mesure que l'on va ajouter du  $SCN^-$ .

Compte tenu qu'il ne se passe rien dans le compartiment 2, le potentiel de cette ½ pile sera constant tout au long de l'expérience. Si la fem varie, c'est que l'ajout de  $SCN^-$  vient modifier le potentiel de la ½ pile 1. Donc l'ajout de  $SCN^-$  va modifier un paramètre de l'équation de Nernst de la ½ pile 1.

Pour les 2 ½ piles : en solution, vous avez du  $Cu^{2+}$  et l'électrode est en Cu, on en déduit que le couple dans les 2 ½ piles est  $Cu^{2+}/Cu$ .

L'expression de Nernst s'écrit donc :

$$E_1 = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu}} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,059}{2} \log [Cu^{2+}]_{1,eq}$$

Puisque activité d'une solide = 1 et activité d'une espèce en solution =  $\frac{[Cu^{2+}]}{C^\circ}$  avec  $C^\circ = 1 \text{ M}$

$$E_2 = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,059}{2} \log [Cu^{2+}]_{2,eq} \text{ et } E_2 \text{ sera constant puisque } [Cu^{2+}]_{2,eq} \text{ ne varie pas.}$$

Si la fem varie, c'est que le potentiel  $E_1$  varie. D'après l'expression de Nernst, si  $E_1$  varie, c'est que  $[Cu^{2+}]_{1,eq}$  varie.

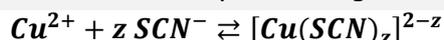
Donc  $SCN^-$  va réagir avec  $Cu^{2+}$  et non Cu. Ceci va nous permettre de répondre à la Q 1a.

#### **Question 1 :**

- a) Donner la réaction de complexation se déroulant dans le compartiment 1 sous la forme :



Avec : - **M** : atome ou ion métallique et **L** : ligand ou agent complexant



- b) En vous aidant de l'équation précédente, écrire la constante d'équilibre correspondant à la constante de formation ( $K_f$ ) de la réaction ayant lieu dans le compartiment 1.

$$K_f = \frac{a_{[Cu(SCN)_z]^{2-z}}}{a_{Cu^{2+}} \times a_{SCN^-}^z} = \frac{[[Cu(SCN)_z]^{2-z}]_{eq}}{[Cu^{2+}]_{eq} [SCN^-]_{eq}^z}$$

Car les activités des espèces en solutions sont égales à leur concentration/ $C^\circ$  avec  $C^\circ = 1 \text{ M}$

Et ici, toutes les espèces sont en solution, y compris le complexe (voir énoncé)

c) À partir de l'expression obtenue dans la question précédente, exprimer  $[Cu^{2+}]_1$  (concentration en  $Cu^{2+}$  dans le compartiment 1) en fonction de  $K_f$ ,  $C_{Cu^{2+}ini}$ ,  $V_{SCN^-}$ ,  $C_{SCN^-}$ ,  $V_{Cu^{2+}}$

Dans le compartiment 1:

**Le complexe étant stable** : ceci implique une constante  $K_f$  élevée. Si le complexe est très stable, c'est que le sens 1 de la réaction de complexation est favorisé, tellement favorisé que la réaction peut être considérée comme totale.

$SCN^-$  en large excès dès qu'on ajoute les 2 premiers mL :

$$n_{Cu^{2+}} = 10^{-4} \text{ mole}, n_{SCN^-} = 2 \cdot 10^{-3} (L) \times 5 (\text{mol} \cdot L^{-1}) = 10^{-2} \text{ mole}$$

$$10^{-2} \gg 10^{-4}$$

À priori : constante élevée + un réactif en excès : toutes les conditions sont réunies pour que la quasi-totalité du  $Cu^{2+}$  soit dans le complexe :

$$[[Cu(SCN)_z]^{2-z}] = C_{Cu^{2+}ini}$$

Ce qui est valable dès le premier ajout de  $SCN^-$  le sera toujours au fur et à mesure de l'ajout de  $SCN^-$

$SCN^-$  est en excès, il faut en déduire que  $SCN^-$  ayant réagi sera négligeable devant  $SCN^-$  introduits. Ex au premier ajout de 2 mL :  $SCN^-$  introduits =  $10^{-2} \text{ mole}$

$SCN^-$  ayant réagi =  $z \times 10^{-4}$ . Il est très probable que  $10^{-2} \text{ mole} \gg z \times 10^{-4}$ .

$$n_{SCN^- \text{ final}} = SCN^- \text{ introduits} - SCN^- \text{ ayant réagi} \approx SCN^- \text{ introduits} = C_{SCN^-} \cdot V_{SCN^-}$$

De plus on ne tient pas compte de la dilution induite par l'introduction de  $SCN^-$

$$V_{SCN^-} \lll V_{Cu^{2+}}$$

$$V_{final} = V_{Cu^{2+}} + V_{SCN^-} \approx V_{Cu^{2+}}$$

$$[SCN^-]_{final} = \frac{C_{SCN^-} \cdot V_{SCN^-}}{V_{final}} = \frac{C_{SCN^-} \cdot V_{SCN^-}}{V_{Cu^{2+}}}$$

comme  $K_f = \frac{[[Cu(SCN)_z]^{2-z}]}{[Cu^{2+}]_{eq} [SCN^-]_{eq}^z}$  donc :

$$[Cu^{2+}]_{1,eq} = \frac{[[Cu(SCN)_z]^{2-z}]}{K_f \times [SCN^-]_{eq}^z} = \frac{C_{Cu^{2+}ini}}{K_f \times \left( \frac{C_{SCN^-} \cdot V_{SCN^-}}{V_{Cu^{2+}}} \right)^z}$$

d) Pour la demi-pile formée par l'électrolyte et le métal dans le compartiment 1, donner l'expression du potentiel  $E_1$ , de manière littérale.

$$E_1 = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu}} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,059}{2} \log [Cu^{2+}]_{1,eq}$$

Puisque activité d'une solide =1 et activité d'une espèce en solution =  $\frac{[Cu^{2+}]}{C^0}$  avec  $C^0=1$  M

e) Faire la même chose pour le compartiment 2, en exprimant le potentiel, sous la forme  $E_2$ , de manière littérale.

$$E_2 = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,059}{2} \log [Cu^{2+}]_{2,eq}$$

f) Écrire la relation existant entre  $\varepsilon$  (f.e.m.),  $K_f$  (constante de formation du complexe),  $z$  (l'indice de coordination du complexe) et  $[SCN^-]$ .

$$\varepsilon = E_2 - E_1 = \frac{0,059}{2} \log [Cu^{2+}]_{2,eq} - \frac{0,059}{2} \log [Cu^{2+}]_{1,eq} = \frac{0,059}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]_{2,eq}}{[Cu^{2+}]_{1,eq}}$$

ce qui conduit à  $\varepsilon = \frac{0,059}{2} \log \frac{\frac{C_{Cu^{2+}ini}}{C_{Cu^{2+}ini}}}{K_f \times \left(\frac{C_{SCN^-} \cdot V_{SCN^-}}{V_{Cu^{2+}}}\right)^z} = \frac{0,059}{2} \log \left( K_f \times \left(\frac{C_{SCN^-} \cdot V_{SCN^-}}{V_{Cu^{2+}}}\right)^z \right)$

g) Retrouver l'expression suivante :

$$\varepsilon = \frac{0,059}{2} \log K_f + z \frac{0,059}{2} \log \left( \frac{C_{SCN^-} \cdot V_{SCN^-}}{V_{Cu^{2+}}} \right)$$

$$\varepsilon = \frac{0,059}{2} \log K_f + \frac{0,059}{2} \log \left( \left( \frac{C_{SCN^-} \cdot V_{SCN^-}}{V_{Cu^{2+}}} \right)^z \right) \text{ obtenu en 1f)}$$

donc :

$$\varepsilon = \frac{0,059}{2} \log K_f + z \frac{0,059}{2} \log \left( \frac{C_{SCN^-} \cdot V_{SCN^-}}{V_{Cu^{2+}}} \right)$$

**Question 2** : Montrer qu'il est possible, avec les résultats expérimentaux de déterminer graphiquement  $K_f$  et  $z$ . Tracer un graphique de la forme  $\varepsilon=ax+b$  (linéaire). Exploiter ce graphique afin d'en déduire la valeur de  $z$  ainsi qu'une valeur approchée de  $K_f$ .

On nous donne l'expression à trouver. Dans le cas où vous ne l'auriez pas trouvée, il est néanmoins possible de l'exploiter :

$$\varepsilon = \frac{0,059}{2} \log K_f + z \frac{0,059}{2} \log \left( \frac{C_{SCN^-} \cdot V_{SCN^-}}{V_{Cu^{2+}}} \right)$$

on nous demande de tracer une droite :

$$\varepsilon = ax + b$$

cherchons  $a$ ,  $x$  et  $b$ .

Ce qui varie dans cette expérience, c'est  $V_{SCN^-}$ . Donc  $x$  « contient »  $V_{SCN^-}$

Essayons d'identifier le terme qui ne contient pas  $V_{SCN^-}$  et qui est donc constant : il s'agit de  $\frac{0,059}{2} \log K_f$ .

Donc  $\frac{0,059}{2} \log K_f = b$

$$\varepsilon = \frac{0,059}{2} \log K_f + z \frac{0,059}{2} \log \left( \frac{C_{SCN^-} \cdot V_{SCN^-}}{V_{Cu^{2+}}} \right)$$

par identification : si on trace  $\varepsilon$  en fonction de  $\log \left( \frac{C_{SCN^-} \cdot V_{SCN^-}}{V_{Cu^{2+}}} \right)$ , nous obtiendrons une droite de

pende  $z \frac{0,059}{2}$  qui permettra de trouver  $z$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{0,059}{2} \log K_f$  qui nous permettra de trouver  $K_f$ .

Tableau 1 devient :

$V_{SCN^-}$ (mL)	2,0	4,0	6,0	8,0	12,0	18,0
$\varepsilon$ (mV)	109	127	137	145	155	165
$\log\left(\frac{C_{SCN^-} \cdot V_{SCN^-}}{V_{Cu^{2+}}}\right) = \log\left(\frac{5(M) \times V_{SCN^-}(L)}{1(L)}\right)$	-2,00	-1,70	-1,52	-1,40	-1,22	-1,05

Vous noterez que les **unités** des grandeurs sont indiquées dans le tableau.

Ce qui conduit au tracé ci-dessous :

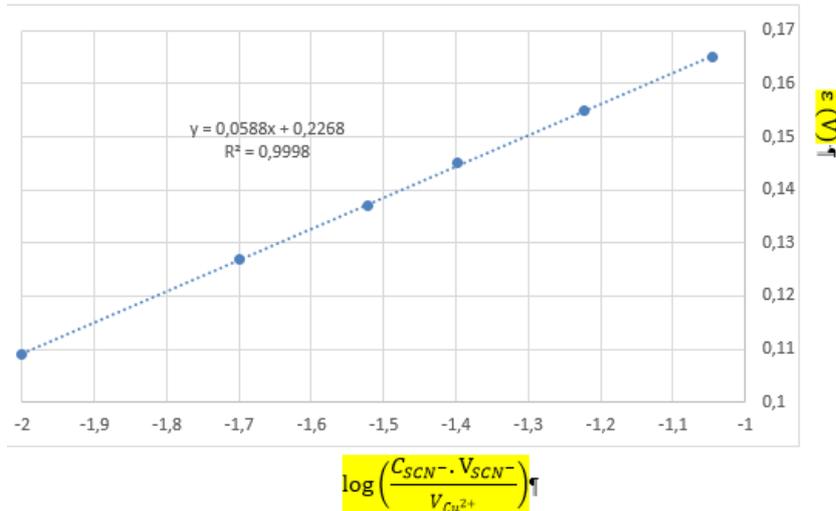


Figure 2 : évolution de la fem de la pile étudiée en fonction de  $\log\left(\frac{C_{SCN^-} \cdot V_{SCN^-}}{V_{Cu^{2+}}}\right)$

Étape 1 : Doit-on exclure certains points ? : non, tous les points sont alignés.

Étape 2 : calculer  $a$  et  $b$ , en utilisant 2 points de cette droite. Les plus éloignés par exemple.

Étape 3 : on déduit  $K_f$  et  $z$

on obtient  $\frac{0,059}{2} \log K_f = 0,2268$  donc  $K_f = 4,8 \cdot 10^7$  et  $z \frac{0,059}{2} = 0,0588$  donc  $z = 2$

commentaire : on trouve un  $K_f$  élevé, de l'ordre de  $10^7$ , ce qui est en accord avec l'énoncé qui nous indiquait que le complexe était très stable.