

Exercice 6 Pile et complexe (D'après BAC STL BGB 2008)

On réalise une pile électrochimique afin de déterminer expérimentalement la constante de dissociation K_d de l'ion diammine-argent (I) $[Ag(NH_3)_2^+]$ à 25°C.

Toutes les valeurs des potentiels d'électrodes sont définies par la suite par rapport à l'électrode standard à hydrogène.

1. A propos de l'ion diammine-argent (I)

1.1. Dans l'ion diammine-argent (I) identifier l'atome ou cation central ainsi que le ligand.

1.2. Justifier la charge de l'ion complexe.

1.3. En utilisant la méthode V.S.E.P.R. (modèle de Gillespie), indiquer la structure de type AX_nE_p de la molécule d'ammoniac NH_3 .

2. Etude d'une pile électrochimique

Dans un becher 1, on plonge une lame de cuivre (Cu) dans une solution de sulfate de cuivre ($Cu^{2+} + SO_4^{2-}$) de concentration $C_1 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et de volume $V_1 = 50 \text{ mL}$. Dans un becher 2, on plonge une lame d'argent (Ag) dans une solution de nitrate d'argent ($Ag^+ + NO_3^-$) de concentration $C_2 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et de volume $V_2 = 50 \text{ mL}$.

Les deux demi-piles sont reliées par un pont salin.

2.1. Faire le schéma de la pile en plaçant le voltmètre permettant de mesurer sa force électromotrice e_1 .

2.2. Exprimer puis calculer la valeur du potentiel d'électrode E_1 de la première demi-pile.

2.3. Exprimer puis calculer la valeur du potentiel d'électrode E_2 de la deuxième demi-pile.

2.4. Préciser la borne positive en justifiant.

2.5. Calculer la valeur de la force électromotrice (f.e.m) e_1 de la pile ainsi constituée.

3. Constante de dissociation

On ajoute un volume $V_3 = 2 \text{ mL}$ d'une solution d'ammoniac (NH_3) de concentration $C_3 = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le becher 2 (volume total $V'_2 = 52 \text{ mL}$).

La f.e.m de la pile prend alors la valeur $e_2 = 0,042 \text{ V}$.

3.1. Calculer la nouvelle valeur du potentiel d'électrode E_3 de la deuxième demi-pile (becher 2) sachant que la borne positive de la nouvelle pile reste sur la même électrode.

3.2. En déduire que la valeur de la concentration en ions argent Ag^+ libres est $[Ag^+] = 3,40 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

3.3. La réaction qui se produit a pour équation: $Ag^+ + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2^+]$

Calculer les concentrations molaires en ions diammine-argent (I) et en ammoniac à l'état final en supposant la réaction quasi-totale.

3.4. Exprimer puis calculer la valeur de la constante de dissociation K_d du complexe étudié.

Données numériques:

Potentiels standard: Cu^{2+} / Cu : $E_1^0 = 0,34 \text{ V}$;

Ag^+ / Ag : $E_2^0 = 0,80 \text{ V}$.

Numéros atomiques de : azote N: $Z = 7$

hydrogène H: $Z = 1$.