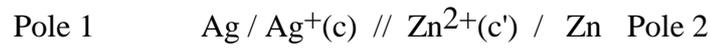


**Exercice VI-II : Pile Zinc-Argent**

On considère la pile schématisée par :



avec  $c = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $c' = 0,30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

les deux compartiments ayant le même volume de 1 litre.

On rajoute 1 mole d'ammoniac dans le compartiment 1.

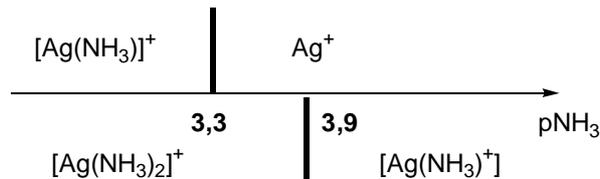
- 1- Donner les domaines de prédominance des différents complexes en fonction de  $\text{pNH}_3$ .
- 2- Que peut-on en déduire de la stabilité des différents complexes d'argent ?
- 3- En déduire la réaction ayant lieu. Préciser la valeur numérique de sa constante.
- 4- Donner la composition du compartiment 1. Calculer le pH de la solution du compartiment 1.
- 5- En déduire la fém de la pile.

**Données :**

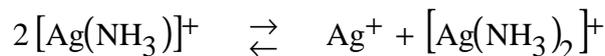
- Potentiel standard à 298 K :  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$
- Constante de formation successive des complexes  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_i]^+$  :  $\log k_{f1} = 3,3$  ;  
 $\log k_{f2} = 3,9$

**Correction :**

- 1- On établit les domaines de prédominance des différents complexes en fonction de  $p\text{NH}_3$  à partir des valeurs des constantes de formation successives des complexes,  $\log k_{f1} = 3,3$  et  $\log k_{f2} = 3,9$  :

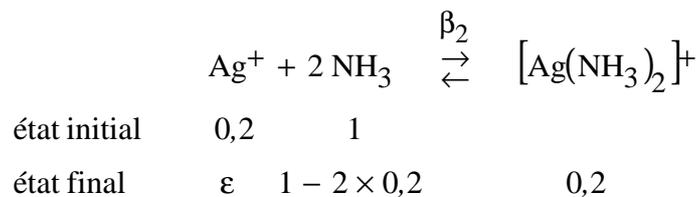

**Domaines de prédominance des différents complexes**

- 2- On en déduit l'ion aminoargent,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ , n'est pas stable en milieu ammoniacal, puisqu'il existe dans deux domaines disjoints, pour  $p\text{NH}_3 > 3,9$  et  $p\text{NH}_3 < 3,3$ . On en déduit qu'il se dismute.
- 3- La réaction de dismutation ayant lieu est :



$$\text{de constante } K = \frac{K_{f2}}{\beta_1} = \frac{10^{3,9}}{10^{3,3}} = 10^{0,6}$$

- 4- Dans le compartiment 1, il y a complexation de l'argent  $\text{Ag}^+$ , selon l'équilibre :



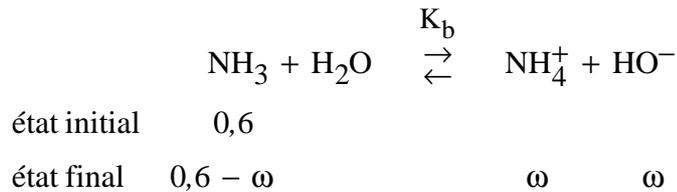
De la constante d'équilibre,  $\beta_2$ , en déduit la concentration restante en ions  $\text{Ag}^+$  :

$$\beta_2 = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}$$

$$\text{soit } [\text{Ag}^+] = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{\beta_2 \cdot [\text{NH}_3]^2} = \frac{0,2}{10^{7,2} \cdot (0,6)^2} = 3,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On a donc au final, une solution d'ammoniac de concentration restante  $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans le compartiment. Il s'agit d'une base faible, qui réagit avec l'eau selon l'équilibre :

Pile Zinc-Argent



avec  $K_b$ , la constante de basicité :  $K_b = \frac{K_e}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-9,2}} = 10^{-4,8}$

La base est faiblement protonnée ( $K_b$  étant faible). On fait alors l'hypothèse que  $\omega$  est négligeable devant  $0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On en déduit donc :

$$K_b = 10^{-4,8} = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]} \approx \frac{\omega^2}{0,6}$$

d'où  $\omega = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (hypothèse vérifiée !)

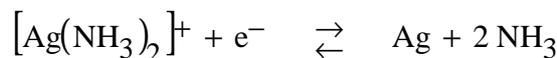
et  $\text{pH} = 11,5$

- 5- L'expression du potentiel du compartiment 1 peut se calculer de deux manières différentes, soit à partir du couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  ou celui du couple  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}$ , puisque les deux espèces,  $\text{Ag}^+$  et  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  coexistent dans la solution du compartiment 1 car en équilibre :

*A partir du couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  :*

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,06 \log[\text{Ag}^+] = 0,8 - 0,45 = 0,35 \text{ V}$$

*A partir du couple  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}$  de demi-équation rédox :*



$$E_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}} = E^\circ_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}} + 0,06 \log \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{NH}_3]^2}$$

avec  $E^\circ_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - 0,06 \log \beta_2 = 0,37 \text{ V}$

(en faisant l'hypothèse que le complexe est en équilibre chimique avec les ions  $\text{Ag}^+$ , et donc qu'il existe 2 couples en présence dans cette solution !)

Donc :  $E_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}} = 0,35 \text{ V}$

On en déduit alors la fém de la pile :  $\text{fém} = -0,78 - 0,35 = -1,13 \text{ V}$