

Exercice 1 :▪ *S'approprier - Analyser*

Initialement le cuivre est introduit sous forme de sulfure de cuivre CuS(II) , composé peu soluble comme l'indique la valeur du pK_s . De plus dans ce précipité le cuivre est au degré d'oxydation +II.

Dans le complexe le cuivre est au degré d'oxydation +I : **il y a donc modification du degré d'oxydation, ce qui ne peut être interprété que par une réaction redox.**

Plus précisément la **diminution du degré d'oxydation correspond à une réduction :**



...Il faut donc que dans le milieu il y ait un agent réducteur

Or les seules espèces introduites sont

Les ions cyanure CN^-

Le sulfure de cuivre, en équilibre avec ses ions constitutifs Cu^{2+} et S^{2-} .

En se référant aux données, il apparaît que S^{2-} est un agent réducteur potentiel vis-à-vis du couple $\text{S}_{(s)} / \text{S}^{2-}$.

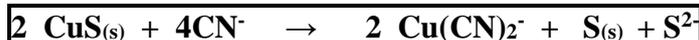
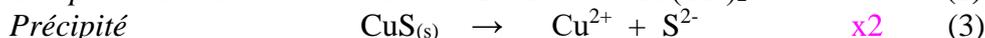
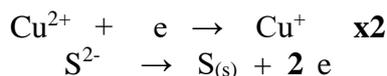
On envisage donc



Ce qui est compatible avec la formation de soufre

▪ **Réaliser : Ecriture de l'équation bilan**

Il est conseillé de revenir d'abord aux couples redox les plus simples, c'est-à-dire ici $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$ et $\text{S}_{(s)} / \text{S}^{2-}$, puis d'introduire les espèces majoritaires en utilisant les réactions de complexation ou de précipitation :



Sa constante d'équilibre s'exprime selon $K^\circ = K_1^\circ K_2^\circ K_3^\circ$

Avec $K_1^\circ =$ constante d'équilibre d'une réaction redox, elle vérifie à 25°C la relation :

$$\mathbf{0,06 \log K_1^\circ = 2 (E^\circ_{\text{Cu}} - E^\circ_{\text{S}})}$$

Pour les deux autres réactions : $K_2^\circ = \beta^2$ $K_3^\circ = K_s^2$

$$\text{Soit } \log K^\circ = \frac{2}{0,06} (E^\circ_{\text{Cu}} - E^\circ_{\text{S}}) + 2 \log K_s + 2 \log \beta$$

$$\text{Ou } \log K^\circ = \frac{2}{0,06} (E^\circ_{\text{Cu}} - E^\circ_{\text{S}}) - 2 pK_s + 2 \log \beta$$

$$\log K^\circ = \frac{2}{0,06} (0,16 + 0,48) - 2 * 35 + 2 * 24,4 = 0,13 ; \boxed{K^\circ = 1,36}$$

Remarque : $K_1^\circ = 10^{21,33}$

2) Il suffit de considérer la réaction précédente et de traduire la condition cherchée
 En se basant sur la stoechiométrie de la réaction , le nombre de moles de CuS qui sont dissoutes s'identifie au nombre de complexe formé .
 Par conséquent :

« 99,9 % de CuS dissout » équivaut à $n(\text{Cu}(\text{CN})_2^-) = (99,9 / 100) n_0$

Par ailleurs à l'équilibre , la loi d'action des masse s'applique à la réaction , soit

$$K^\circ = \frac{[\text{Cu}(\text{CN})_2^-]^2 [\text{S}^{2-}] c^\circ}{[\text{CN}^-]^4}$$

Reste à déterminer $[\text{S}^{2-}]$; les ions sulfure ne peuvent provenir que du solide CuS qui s'est dissout et en se basant sur la stoechiométrie de la réaction , on obtient
 $n(\text{S}^{2-}) = 0,5 n(\text{CuS dissout})$ soit $n(\text{S}^{2-}) = 0,5 n(\text{Cu}(\text{CN})_2^-)$

Ainsi $K^\circ = \frac{0,5[\text{Cu}(\text{CN})_2^-]^3}{[\text{CN}^-]^4}$ et

$$\log K^\circ = \log(0,5) + 3 \log([\text{Cu}(\text{CN})_2^-]) + 4p\text{CN}$$

$$p\text{CN} = 0,25 \log K^\circ - 0,25 \log(0,5) - 0,75 \log([\text{Cu}(\text{CN})_2^-])$$

A.N. $[\text{Cu}(\text{CN})_2^-] = 0,999 * 0,01 = 9,99 \cdot 10^{-3}$

$$p\text{CN} = 1,608 \quad [\text{CN}^-] = 0,025 \text{ molL}^{-1}$$

Si n désigne le nombre de moles de cyanure introduit et x l'avancement volumique , un simple bilan de matière conduit à

	CuS _(s)	CN ⁻	Cu(CN) ₂ ⁻	S _s	S ²⁻
ini	0,01	n	-	-	-
Eq.	0,01 - 2xV nbre	n - 4x []	2x []	xV nbre	x []

On en déduit $[\text{CN}^-] = n/V - 4x$, avec $x = 9,99 \cdot 10^{-3} / 2$

D'où (V= 1 litre) $n = 10^{-1,608} + 4 * (9,99 \cdot 10^{-3} / 2) = \underline{\underline{0,044 \text{ mole}}}$

Exercice 2 : Accumulateur au plomb (extrait CCP , PC 2014)

II3. La solution aqueuse d'acide sulfurique est une solution électrolytique : elle assure la conduction électrique dans l'accumulateur (il s'agit de conduction ionique)

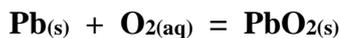
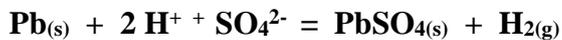
II4. On met PbO₂ sur du plomb pour assurer la conduction électrique. Cela peut poser des problèmes si Pb et PbO₂ réagissent ensemble

La durée de vie est liée à la « qualité » des granules de PbSO₄ qui se forment. Si elles ne restent pas accrochées à la surface de l'électrode, elles peuvent tomber au fond du bac et ne plus se redissoudre lors de la recharge de la batterie. Si elles grossissent trop, elles peuvent établir un court-circuit entre deux plaques voisines.

$$m(Pb) = \frac{Q}{2F} M(Pb)$$

A.N. $Q = 50 \text{ Ah} = 50 \cdot 3600 = 180000 \text{ As} = 180000 \text{ C}$ et $m(Pb) = 193 \text{ g}$.

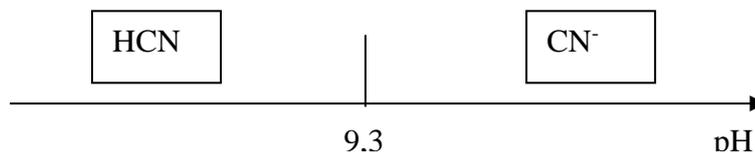
II10. En se basant sur les potentiels standard, on peut prévoir qu'en milieu acide ($\text{pH} = 0$) le plomb peut être oxydé aussi bien par l'eau (H^+) que par le dioxygène O_2 dissous selon les équations bilan :



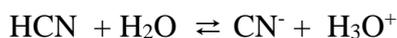
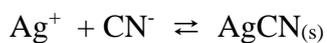
La première réaction s'accompagne de la libération du gaz H_2 d'où le risque d'explosion.

Exercice 3 : Centrale, MP, 2011

II11. HCN et CN^- constituent un couple acide-base, d'où sans difficulté :



II B2) Pour déterminer le pH d'apparition du précipité, il s'agit d'abord d'écrire la réaction décrivant la précipitation avec les espèces majoritaires, c'est-à-dire en particulier ici HCN et non CN^- , soit :



Cette réaction admet pour constante d'équilibre $K' = K_A / K_{S4} = 10^{+6,6}$

La condition de précipitation s'écrit $Q_r < K'$ soit $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] C^\circ}{[\text{Ag}^+][\text{HCN}]} < K'$

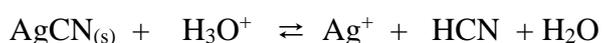
Au moment où apparaît le précipité, on a $[\text{Ag}^+] \simeq C_{\text{Ag}}$ et $[\text{HCN}] \simeq C_{\text{CN}}$

soit $[\text{H}_3\text{O}^+] < K' C_{\text{Ag}} C_{\text{CN}}$ ou $\text{pH} > -\log(C_{\text{Ag}} C_{\text{CN}} K')$ $\text{pH} > 0,4$

$\text{pH}_1 = 0,4$

Remarque : Les réactions peuvent être écrites avec H^+ ou H_3O^+ : $\text{Ag}^+ + \text{HCN} \rightarrow \text{AgCN}_{(s)} + \text{H}^+$

II.13. Le précipité se dissout par complexation : l'argent se retrouve sous la forme du complexe $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. En utilisant les espèces majoritaires on obtient



La constante d'équilibre s'exprime selon $K^\circ = K_S' \beta K_A^2$ ou $K^\circ = K_{S4} \beta K_A = 10^{-4,1}$

III14. A la limite de disparition du précipité, le complexe devient prédominant soit $[Ag(CN)_2^-] \simeq C_{Ag}$.

Par ailleurs la conservation de l'ion cyanure s'écrit $[HCN] + 2 [Ag(CN)_2^-] = C_{CN}$

On en déduit $[HCN] = C_{CN} - 2 C_{Ag}$

Alors à la limite de disparition du précipité $K^\circ = \frac{[Ag(CN)_2^-][H_3O^+]}{[HCN]} = \frac{C_{Ag}[H_3O^+]}{C_{CN} - 2C_{Ag}}$

En conclusion pH_2 est défini par

$$pH_2 = -\log\left(\frac{(C_{CN} - 2C_{Ag})K^\circ}{C_{Ag}}\right) = 3,2$$

III15. Pour $pH < pH_1 = 0,4$, l'argent au degré d'oxydation +I se trouve sous la forme Ag^+ .

Le couple redox à considérer est alors simplement Ag^+ / Ag :

$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag_{(s)}$ $E = E^\circ(Ag^+ / Ag) + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[Ag^+]}{C^\circ}\right)$

A la frontière $E = E^\circ(Ag^+ / Ag) + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{C_{Ag}}{C^\circ}\right)$

$pH < pH_1 = 0,4$	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag_{(s)}$	$E = 0,56 \text{ V}$
-------------------	--	----------------------

III16. Pour $pH_1 < pH < pH_2$, l'argent au degré d'oxydation +I se trouve sous la forme $AgCN_{(s)}$.

Le couple redox à considérer est alors $AgCN_{(s)} / Ag$.

La demi équation doit être écrite avec les espèces majoritaires :

$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag_{(s)}$

$AgCN_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + CN^-$



$CN^- + H^+ \rightleftharpoons HCN$

La relation de Nernst s'écrit $E = E^\circ(AgCN_{(s)} / Ag) + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[H^+]}{[HCN]}\right)$

A la frontière $[HCN] = C_{CN}$, soit $E = E^\circ(AgCN_{(s)} / Ag) - 0,06 \log C_{CN} - 0,06 \text{ pH}$

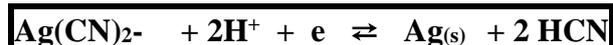
$0,4 < pH < 3,2$	$AgCN_{(s)} + H^+ + e \rightleftharpoons Ag_{(s)} + HCN$	$E = E^\circ(AgCN_{(s)} / Ag) - 0,06 \log C_{CN} - 0,06 \text{ pH}$
------------------	--	---

III17. Pour $pH > pH_2$, l'argent au degré d'oxydation +I se trouve sous la forme $Ag(CN)_2^-$. Le couple redox à considérer est alors $Ag(CN)_2^- / Ag$.

La demi équation doit être écrite avec les espèces majoritaires ; Pour $pH < pK_A$, on a HCN :

$AgCN_{(s)} + H^+ + e \rightleftharpoons Ag_{(s)} + HCN$

$Ag(CN)_2^- \rightleftharpoons AgCN_{(s)} + CN^-$



$CN^- + H^+ \rightleftharpoons HCN$

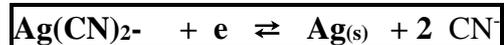
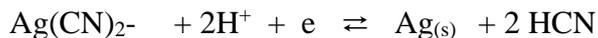
La relation de Nernst s'écrit $E = E^\circ(Ag(CN)_2^- / Ag) + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{[Ag(CN)_2^-][H^+]^2}{[HCN]^2}\right)$

A la frontière $[HCN] = C_{CN}$ et $[Ag(CN)_2^-] = C_{Ag}$ soit

$$E = E^\circ(Ag(CN)_2^- / Ag) + 0,06 \log(C_{Ag} / C_{CN}^2) - 0,12 \text{ pH}$$

3,2 < pH < 9,3	$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + 2\text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}_{(s)} + 2 \text{HCN}$	$E = E^\circ(\text{Ag}(\text{CN})_2^- / \text{Ag}) + 0,06 \log(\text{C}_{\text{Ag}} / \text{C}_{\text{CN}^2}) - 0,12 \text{ pH}$
----------------	--	--

III18. Pour $\text{pH} > \text{pK}_a = 9,3$, il faut considérer CN^- à la place de HCN :



Cette demi réaction électronique ne fait pas intervenir de H^+ : **le potentiel est indépendant du pH**, ce qui est bien compatible avec la pente nulle (droite horizontale)

III19. Les domaines de stabilité de O_2 et de Ag sont disjoints : l'argent peut être oxydé par le dioxygène .

La réaction sera d'autant plus favorisée que l'écart entre les droites relatives au couple $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ et au couple $\text{Ag(I)} / \text{Ag}$ est important .

Pour déterminer l'équation bilan de la réaction , il suffit de revenir aux deux demi-réactions électrochimiques

