

# Concours Centrale - Supelec 2002

## Physique - Chimie MP

Solution proposée par D. DEVERNAY

### Partie I - Spectrophotomètre à réseau

#### I.A Loi de Beer et Lambert

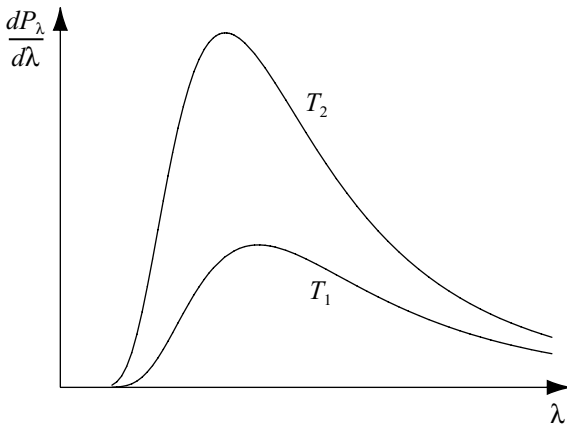
I.A.1) Une intégration immédiate donne :

$$P(y) = P_0 \exp \left[ - \left( \sum_{k=1}^N \alpha_k(\lambda) C_k \right) y \right]$$

I.A.2) Le rayonnement de cette lampe à incandescence est celui d'un *corps noir*.

I.A.3) La « loi du déplacement » de Wien indique que lorsque la température passe de  $T_1$  à  $T_2$  la courbe de distribution spectrale se transforme par une affinité de rapport  $(T_2/T_1)^{-1}$  parallèlement à l'axe des abscisses et une affinité de rapport  $(T_2/T_1)^5$  parallèlement à l'axe des ordonnées.

La figure ci-dessous a été tracée pour  $T_2/T_1 = 1,2$



I.A.4) On obtient d'après le 1) :

$$\left( \frac{dP_\lambda}{d\lambda} \right)_{y=l} = \left( \frac{dP_\lambda}{d\lambda} \right)_{y=0} \exp \left[ - \left( \sum_{k=1}^N \alpha_k(\lambda) C_k \right) l \right]$$

I.A.5) Pour pouvoir écrire :

$$P_{totale}(l) = P_{totale}(0) e^{-\beta l}$$

avec  $\beta$  constante, il faudrait que les  $\alpha_k$  ne dépendent pas de  $\lambda$  ; ceci ne peut être vérifié qu'approximativement, et dans une bande étroite de longueurs d'onde : c'est l'objet de la question suivante.

I.A.6) Si on choisit  $\lambda_m = \lambda_0$ , la variations de  $\alpha(\lambda)$  dans l'intervalle spectral  $[\lambda_m - \Delta\lambda/2, \lambda_m + \Delta\lambda/2]$  sont du second ordre en  $\Delta\lambda$  et peuvent donc être négligées dans le calcul de l'intégrale. La puissance détectée à la sortie de la cuve dépend alors de la concentration de la substance absorbante par le coefficient  $e^{-\alpha(\lambda_0)Cl}$ .

I.A.7) Le fait de considérer uniquement le rapport  $P_{ref}(\lambda)/P(\lambda)$ , qui ne dépend que de la longueur utile de la cuve et des caractéristiques de la substance absorbante, permet d'éliminer des calculs :

- la luminance spectrale de la source ;
- la sensibilité spectrale du détecteur ;
- une éventuelle absorption par le solvant ou la paroi de la cuve ;
- les réflexions partielles sur les parois de la cuve.

Si on admet que :

$$\frac{P(\lambda)}{P_{ref}(\lambda)} = \exp \left[ - \left( \sum_{k=1}^N \alpha_k(\lambda) C_k \right) l \right]$$

alors on obtient bien pour l'absorbance :

$$A(\lambda) = \log_{10} \left( \frac{P_{ref}(\lambda)}{P(\lambda)} \right) = \left( \sum_{k=1}^N \varepsilon_k(\lambda) C_k \right) l$$

avec  $\varepsilon_k(\lambda) = \log_{10}(e) \alpha_k(\lambda)$ .

#### I.B Diffraction par une, puis par deux fentes rectangulaires

I.B.1) D'après le principe de Huygens-Fresnel, le calcul de la figure de diffraction fait intervenir une intégrale double sur la surface de la pupille diffractante. Dans le cas considéré ici, les bornes d'intégration en  $x$  et en  $y$  sont des constantes, si bien que l'on va obtenir en fait le produit de deux intégrales :  $u_x$  et  $u_y$  étant les composantes du vecteur unitaire de la direction d'observation, l'intensité diffractée est le produit d'une fonction de  $u_x$  (faisant intervenir  $a$  et  $b$ ) et d'une fonction de  $u_y$  (faisant intervenir  $h$ ).

On se limite dans ce problème à  $u_x = \sin \theta$  et  $u_y = 0$ , par conséquent la fonction de  $u_y$  devient une constante que l'on peut omettre dans les calculs.

I.B.2) L'ondelette émise par une source secondaire placée au point d'abscisse  $x$  dans le plan du diaphragme a une avance de phase temporelle  $2\pi x \sin \theta / \lambda$  sur l'ondelette qui *serait* émise par une source secondaire placée à l'origine. En prenant cette dernière comme référence de phase, et en tenant compte de la remarque du 1) :

$$\underline{s}_1(\theta) = K \underline{s}_0 \int_{-b/2-a/2}^{-b/2+a/2} e^{j2\pi x \sin(\theta)/\lambda} dx$$

où  $\underline{s}_0$  est l'amplitude complexe de l'onde plane incidente. Effectuons le changement de variable :  $x = x' - b/2$ . Il vient :

$$\underline{s}_1(\theta) = K \underline{s}_0 e^{j\pi b \sin \theta / \lambda} \int_{-a/2}^{a/2} e^{j2\pi x' \sin(\theta)/\lambda} dx'$$

et par intégration :

$$\underline{s}_1(\theta) = K a \underline{s}_0 e^{j\pi b \sin \theta / \lambda} \operatorname{sinc} \left( \frac{\pi a \sin \theta}{\lambda} \right)$$

I.B.3) On obtient l'expression de  $\underline{s}_F(\theta)$  en faisant  $b = 0$  dans le résultat précédent. Par conséquent on peut écrire  $\underline{s}_1(\theta) = \underline{s}_F(\theta) e^{j\Phi/2}$  en posant :

$$\Phi = \frac{2\pi b \sin \theta}{\lambda}$$

I.B.4)  $\underline{s}_2(\theta)$  s'obtient de même en changeant  $b$  en  $-b$  dans l'expression de  $\underline{s}_1(\theta)$ , soit :

$$\underline{s}_2(\theta) = \underline{s}_F(\theta) e^{-j\Phi/2}$$

I.B.5) L'amplitude résultante est :

$$\underline{s}(\theta) = \underline{s}_1(\theta) + \underline{s}_2(\theta) = 2K a \underline{s}_0 \operatorname{sinc} \left( \frac{\pi a \sin \theta}{\lambda} \right) \cos \left( \frac{\pi b \sin \theta}{\lambda} \right)$$

d'où l'intensité lumineuse :

$$I(\theta) = \frac{I_0}{2} \operatorname{sinc}^2 \left( \frac{\pi a \sin \theta}{\lambda} \right) \left[ 1 + \cos \left( \frac{2\pi b \sin \theta}{\lambda} \right) \right]$$

Le premier terme est le terme de diffraction, qui module en intensité le terme entre crochets appelé terme d'interférence. Le terme de diffraction s'annule pour :

$$\theta = \pm \operatorname{Arcsin} \frac{\lambda}{a} = \pm 1,38$$

ce qui correspond bien à ce que l'on observe sur la figure 2.

L'ordre d'interférence vaut  $b \sin \theta / \lambda$ , il varie de  $-2,7$  à  $2,7$ . Les franges brillantes correspondent approximativement (dans la mesure où le terme de diffraction est à variation lente) aux valeurs entières, soit :  $0 ; \pm 1 ; \pm 2$ .

## I.C Quelques propriétés des réseaux et principe du monochromateur

I.C.1) Les positions des centres des fentes étant :

$$0, b, 2b, \dots, (N-1)b$$

on obtient en reprenant le calcul de la question B.3) :

$$\underline{s}_R(\theta) = \underline{s}_F(\theta) \left[ 1 + e^{j\phi} + e^{2j\phi} + \dots + e^{j(N-1)\phi} \right]$$

avec  $\phi = 2\pi b \sin \theta / \lambda$ . La quantité  $\delta = b \sin \theta$  est la différence de marche entre les rayons lumineux provenant des centres de deux fentes successives et  $p = \delta / \lambda$  est l'ordre d'interférence correspondant.

I.C.2) Le calcul est classique :

$$\underline{s}_R(\theta) = \underline{s}_F(\theta) \frac{1 - e^{jN\phi}}{1 - e^{j\phi}} = \underline{s}_F(\theta) \frac{e^{jN\phi/2} \sin \left( \frac{N\phi}{2} \right)}{e^{j\phi/2} \sin \left( \frac{\phi}{2} \right)}$$

d'où l'intensité lumineuse :

$$I_R(\theta) = I_F(\theta) \frac{\sin^2 \left( \frac{N\phi}{2} \right)}{\sin^2 \left( \frac{\phi}{2} \right)}$$

$I_F(\theta)$  étant l'intensité diffractée par une fente.

I.C.3) Les maxima principaux de  $f(N, \phi)$  s'obtiennent par l'annulation du dénominateur :  $\phi/2$  est multiple de  $\pi$ , donc  $p$  est entier et  $\delta$  est multiple de  $\lambda$ .

I.C.4) Les deux premières annulations de  $f(N, \phi)$  de part et d'autre du maximum principal d'ordre  $p_0$  vérifient :

$$p = p_0 \pm \frac{1}{N}$$

I.C.5) Reprenons la relation :  $b \sin \theta = p\lambda$ .

- Pour  $p = p_0$  fixé, si  $\lambda$  varie de  $\delta\lambda$ , le premier membre varie de  $p_0\delta\lambda$ .
- Pour  $\lambda$  fixé, si  $p$  varie de  $1/N$ , le premier membre varie de  $\lambda/N$ .

En écrivant que ces variations, et donc celles de  $\theta$ , sont égales (critère de Rayleigh) on obtient le pouvoir de résolution :

$$R = \frac{\lambda}{\delta\lambda} = p_0 N$$

I.C.6) Pour pouvoir séparer les deux raies du sodium dans l'ordre 1, il faut au moins  $589,3/0,6 = 983$  traits. (Disons 1000 traits.)

I.C.7) On obtient numériquement, en degrés décimaux :

$$\begin{aligned} [\alpha_1 ; \beta_1] &= [14,5^\circ ; 24,4^\circ] \\ [\alpha_2 ; \beta_2] &= [30,0^\circ ; 55,6^\circ] \end{aligned}$$

Il n'y a donc pas recouvrement des spectres d'ordre 1 et 2.

I.C.8) En revanche,  $\alpha_3 = 48,6^\circ$  : il y a recouvrement des spectres d'ordre 2 et 3.

### I.D Sélection de la longueur d'onde par positionnement précis d'un réseau par réflexion

I.D.1) (Voir figure 5) Par rapport au rayon 2, le rayon 1 parcourt un chemin supplémentaire  $b \cos \xi$  (avant les miroirs)  $-b \sin \xi$  (après les miroirs), soit au total :

$$\delta = b(\cos \xi - \sin \xi) = b\sqrt{2} \sin\left(\frac{\pi}{4} - \xi\right)$$

I.D.2) Cette différence de marche est nulle pour  $\xi = \pi/4$ . L'ordre  $p$  correspond à  $\delta = p\lambda$ , soit :

$$\xi = \frac{\pi}{4} - \text{Arcsin}\left(\frac{p\lambda}{b\sqrt{2}}\right)$$

La fonction Arcsin étant impaire, deux valeurs opposées de  $p$  correspondent à deux valeurs de  $\xi$  symétriques par rapport à  $\pi/4$ . On peut donc, si on se limite à  $p > 0$ , supposer  $0 < \xi < \pi/4$ .

I.D.3) La relation précédente donne numériquement pour l'ordre 1 :  $\xi_1 = 34,8^\circ$  et  $\xi_2 = 28,0^\circ$ .

I.D.4) On voit sur la figure 4 que :

$$x = OA \sin \xi + AB \sin \xi = 2L \sin \xi$$

Utilisons l'expression de  $\xi$  obtenue à la question 2), pour  $p = 1$ . En posant  $\xi' = \text{Arcsin}(\lambda/b\sqrt{2})$  :

$$x = L\sqrt{2}(\cos \xi' - \sin \xi') = L\sqrt{2} \left( \sqrt{1 - \frac{\lambda^2}{2b^2}} - \frac{\lambda}{b\sqrt{2}} \right)$$

Soit finalement :

$$x = L \left( \sqrt{2 - \frac{\lambda^2}{b^2}} - \frac{\lambda}{b} \right)$$

I.D.5) Numériquement :  $x_1 = 5,71$  cm et  $x_2 = 4,70$  cm. La course de l'écrou est  $\Delta = -1,01$  cm. Le signe « moins » correspond au fait que  $x$  est une fonction décroissante de  $\lambda$ .

I.D.6) En dérivant par rapport à  $\lambda$  :

$$\frac{\partial x}{\partial \lambda} = -\frac{L}{b} \left( 1 + \frac{\lambda}{\sqrt{2b^2 - \lambda^2}} \right)$$

On voit facilement que ceci est une fonction décroissante de  $\lambda$ . Les valeurs extrémales sont donc obtenues aux extrémités du spectre :

$$\left( \frac{\partial x}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=\lambda_1} = -36900 \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial x}{\partial \lambda} \right)_{\lambda=\lambda_2} = -40800$$

À une variation  $\delta\lambda = 2$  nm correspond un déplacement :

$$\delta x \simeq 40000 \delta\lambda = 0,08 \text{ mm}$$

La précision du positionnement du miroir mobile d'un interféromètre de Michelson, de l'ordre de 0,01 mm, serait ici plus que suffisante.

### I.E Estimation de la bande passante spectrale du spectrophotomètre

I.E.1) L'angle d'incidence varie de  $\pm\eta/(2f'_1)$  autour de la valeur  $\pi/2 - \xi$  :

$$i_{max} = \frac{\pi}{2} - \xi + \frac{\eta}{2f'_1} \quad \text{et} \quad i_{min} = \frac{\pi}{2} - \xi - \frac{\eta}{2f'_1}$$

d'où :

$$\delta i = \frac{i_{max} - i_{min}}{2} = \frac{\eta}{2f'_1}$$

De même :

$$i'_{max} = \xi + \frac{\eta}{2f'_1} \quad \text{et} \quad i'_{min} = \xi - \frac{\eta}{2f'_1}$$

d'où :

$$\delta i' = \frac{i'_{max} - i'_{min}}{2} = \frac{\eta}{2f'_2}$$

Mais comme  $f'_1 = f'_2 = f'$  :

$$\delta i = \delta i' = \frac{\eta}{2f'}$$

I.E.2) Différencions la relation  $\lambda = b(\sin i - \sin i')$  :

$$d\lambda = b(\cos i \, di - \cos i' \, di')$$

On procède comme pour un calcul d'incertitude :

$$\delta\lambda = b(|\cos i| \delta i + |\cos i'| \delta i') = \frac{b\eta}{2f'} (\cos \xi + \sin \xi)$$

Si la longueur d'onde peut varier de  $\pm\delta\lambda$ , la bande passante en longueur d'onde est :

$$\Delta\lambda = 2\delta\lambda = \frac{b\eta}{f'} (\cos \xi + \sin \xi) = \frac{b\eta\sqrt{2}}{f'} \sin\left(\xi + \frac{\pi}{4}\right)$$

I.E.3) La valeur maximum de  $\Delta\lambda$  correspond à  $\xi = \xi_1$ . Numériquement :  $\Delta\lambda_{max} = 22,3$  nm

I.E.4) L'appareil utilisé pour établir le spectre de référence sépare assez nettement les deux pics d'absorption  $\lambda_3$  et  $\lambda_4$  distants de 20 nanomètres : on peut donc estimer que sa bande passante en longueur d'onde est de l'ordre de 20 nanomètres. En revanche, l'appareil testé en travaux pratiques doit avoir une bande passante supérieure, car les deux pics sont mal séparés.

*J'ai réalisé une simulation numérique en superposant des Lorentziennes de largeur à mi-hauteur  $\Delta\lambda$  et d'amplitudes ajustées par tâtonnements :*

$$f(\lambda) = \sum_{i=1}^5 \frac{a_i}{1 + \left[ \frac{2(\lambda - \lambda_i)}{\Delta\lambda} \right]^2}$$

*Cela m'a donné quelque chose ressemblant beaucoup à la courbe 1 en choisissant  $\Delta\lambda = 22$  nm, et à la courbe 2 en choisissant  $\Delta\lambda = 30$  nm.*

## Partie II - Étude de quelques complexes du Cuivre(II)

### II.A Configurations électroniques

II.A.1) Règle de Klechkowski :  $n$  étant le nombre quantique principal et  $l$  le nombre quantique secondaire, le remplissage des sous-niveaux électroniques se fait par valeurs croissantes de  $n+l$  et, pour une valeur donnée de  $n+l$ , par valeurs croissantes de  $n$ .

L'application de cette règle donnerait pour le cuivre la configuration électronique suivante :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9 = Ar 4s^2 3d^9$$

II.A.2) En réalité, une sous-couche  $3d$  complète correspond à une énergie inférieure donc à un état plus stable, et la configuration effectivement observée est :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 3s^1 = Ar 3d^{10} 3s^1$$

II.A.3) Les principaux ions du cuivre sont :

- L'ion cuivreux  $Cu^+$  de configuration  $Ar 3d^{10}$
- L'ion cuivrique  $Cu^{2+}$  de configuration  $Ar 3d^9$

Il manque 9 électrons à l'ion  $Cu^{2+}$  pour acquérir la configuration électronique du krypton. Il peut donc accepter 4 doublets électroniques de la part de 4 ligands  $NH_3$  pour donner le complexe  $Cu(NH_3)_4^{2+}$ .

### II.B Détermination de la stoechiométrie du complexe cuivre(II) - EDTA par spectrophotométrie : méthode de Job

II.B.1) Pour pouvoir écrire  $A = (\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2)l$ , il faut que la solution soit diluée, et que l'absorbance des autres ions (en particulier  $Y^{4-}$ ) soit négligeable.

II.B.2)  $A' = \varepsilon_1 c l$  est l'absorbance de la solution initiale ( $x = 0$ ). On lit dans la première colonne du tableau :  $A' = 0,130$ .

II.B.3) Les expressions de  $A$  et  $\Omega$  permettent d'écrire :

$$\Omega = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)c_2 l = A - \varepsilon_1(c_1 + c_2)l$$

Par conservation de l'élément cuivre :

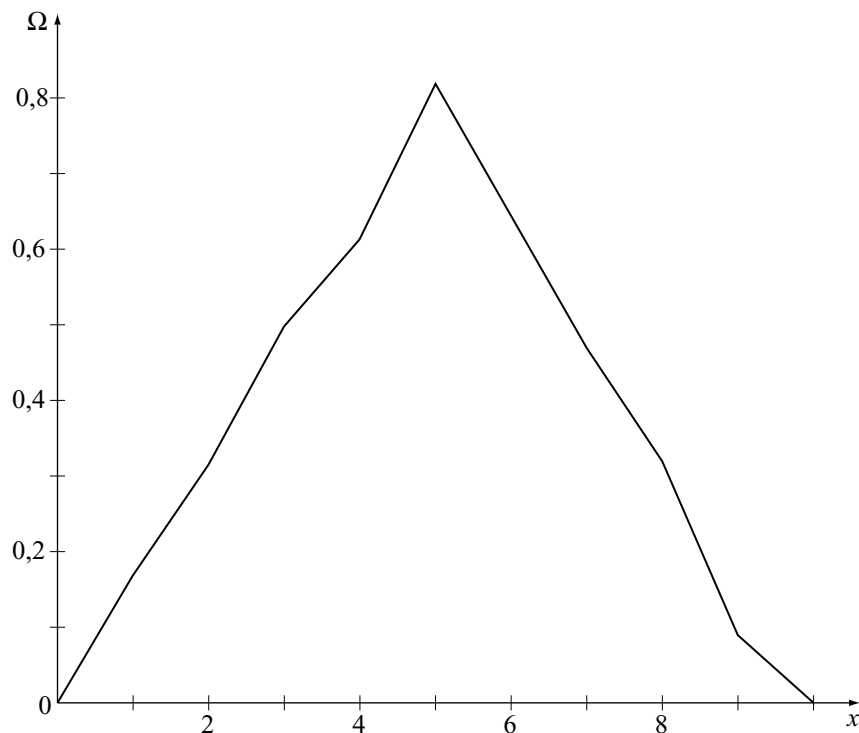
$$c_1 + c_2 = [Cu^{2+}]_{introduit} = c \frac{10-x}{10}$$

D'où la relation demandée :

$$\Omega = A - A' \frac{10-x}{10}$$

II.B.4) Voici le tableau des valeurs de  $\Omega(x)$ , et le graphe associé.

$x$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\Omega$	0,000	0,168	0,315	0,497	0,612	0,819	0,644	0,469	0,320	0,089	0,000



II.B.5) La constante de l'équilibre de complexation s'écrit :

$$\beta = \frac{[CuY_n^{2-4n}]}{[Cu^{2+}][Y^{4-}]^n} = \frac{c_2}{c_1 c_Y^n}$$

Conservation de l'élément cuivre :

$$c_1 + c_2 = c \frac{10 - x}{10}$$

Conservation de l'EDTA :

$$c_Y + n c_2 = c \frac{x}{10}$$

Différencions ces 3 relations (logarithmiquement pour la première) en posant  $dc_2 = 0$ , puisque l'on cherche un extremum de  $c_2$  :

$$\frac{dc_1}{c_1} + n \frac{dc_Y}{c_Y} = 0 \quad ; \quad dc_1 = -\frac{c}{10} dx \quad ; \quad dc_Y = \frac{c}{10} dx$$

On en déduit  $c_Y = n c_1$ , puis en réutilisant les relations de conservation avec  $x = x_0$  :

$$c \frac{x_0}{10} - n c_2 = n \left( c \frac{10 - x_0}{10} - c_2 \right)$$

D'où finalement la relation demandée :

$$n = \frac{x_0}{10 - x_0}$$

Ici,  $\Omega(x)$  est maximum pour  $x_0 = 5$ , donc  $n=1$ .

## II.C Comportement du cuivre en milieu ammoniacal

II.C.1) Il se produit l'équilibre :



a) La constante de cet équilibre étant de l'ordre de  $10^{-3}$ , on peut considérer que la concentration en ions  $Cu^{2+}$  a très peu diminué, par conséquent :

$$[Cu^{2+}] \simeq 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$$

Puis, avec la constante d'équilibre :

$$[Cu^+] = \frac{\sqrt{0,1}}{1,09 \times 10^3} = 2,9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

La diminution de  $[Cu^{2+}]$  est bien négligeable.

b) À l'équilibre, les potentiels d'électrode des 3 couples  $Cu^+/Cu$ ,  $Cu^{2+}/Cu^+$  et  $Cu^{2+}/Cu$  sont égaux :

$$E = E_{Cu^+/Cu}^0 + 0,059 \log \frac{[Cu^+]}{c_0} \quad (1)$$

$$= E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 + 0,059 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} \quad (2)$$

$$= E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[Cu^{2+}]}{c_0} \quad (3)$$

En égalant (1) et (3) :

$$E_{Cu^+/Cu}^0 = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + 0,059 \log (1,09 \times 10^3) = 0,524 \text{ V}$$

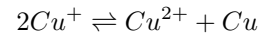
En égalant (2) et (3) :

$$E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - 0,059 \log (1,09 \times 10^3) = 0,166 \text{ V}$$

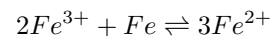
On vérifie d'ailleurs que :

$$E_{Cu^+/Cu}^0 + E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 = 2E_{Cu^{2+}/Cu}^0$$

c) La réaction de dismutation des ions  $Cu^+$  s'écrit :



La constante d'équilibre vaut  $(1,09 \times 10^3)^2 = 1,19 \times 10^6$ . Les ions cuivreux se dismutent donc presque totalement en solution aqueuse. Cette situation est opposée à celle des ions ferreux en milieu acide, puisque l'on observe au contraire l'amphotérisation quasi-totale :



II.C.2) On se place maintenant en milieu ammoniacal.

a) Les constantes de formation des complexes s'écrivent :

$$\beta_1 = \frac{c_0^2 [Cu(NH_3)_2^+]}{[Cu^+][NH_3]^2} \quad ; \quad \beta_2 = \frac{c_0^4 [Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4}$$

En reportant  $[Cu^+]$  et  $[Cu^{2+}]$  dans (2) :

$$E = E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 + 0,059 \log \frac{\beta_1 c_0^2 [Cu(NH_3)_4^{2+}]}{\beta_2 [Cu(NH_3)_2^+][NH_3]^2}$$

D'où par identification :

$$E_{Cu(NH_3)_4^{2+}/Cu(NH_3)_2^+}^0 = E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 + 0,059 \log \frac{\beta_1}{\beta_2}$$

Numériquement :

$$E_{Cu(NH_3)_4^{2+}/Cu(NH_3)_2^+}^0 = 0,060 \text{ V}$$

De même en reportant  $[Cu^+]$  dans (1) :

$$E = E_{Cu^+/Cu}^0 + 0,059 \log \frac{c_0 [Cu(NH_3)_2^+]}{\beta_1 [NH_3]^2}$$

D'où par identification :

$$E_{Cu(NH_3)_2^+/Cu}^0 = E_{Cu^+/Cu}^0 - 0,059 \log \beta_1$$

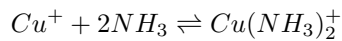
Numériquement :

$$E_{Cu(NH_3)_2^+/Cu}^0 = -0,119 \text{ V}$$

En milieu ammoniacal, le potentiel standard du couple  $Cu^{(II)}/Cu^{(I)}$  est devenu supérieur à celui du couple  $Cu^{(I)}/Cu^{(0)}$  : le cuivre monovalent est donc stable en milieu ammoniacal, et on a la réaction d'amphotérisation :



b) Pour l'équilibre :



on a par définition de la constante  $\beta_1$  :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln \beta_1 = -62,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

D'autre part, d'après la relation suivante établie au a) :

$$E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Cu}}^0 = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \beta_1$$

on peut également écrire :

$$\Delta_r G^0 = \mathcal{F} \left( E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 \right)$$

On en déduit l'entropie de réaction :

$$\Delta_r S^0 = -\frac{d(\Delta_r G^0)}{dT} = \mathcal{F} \left( \frac{dE_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0}{dT} - \frac{dE_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Cu}}^0}{dT} \right)$$

Soit numériquement :

$$\Delta_r S^0 = -96,5 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Et on obtient finalement l'enthalpie de réaction :

$$\Delta_r H^0 = \Delta_r G^0 + T\Delta_r S^0 = -90,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

c) En reprenant le couple  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  :

$$E = E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+}^0 + 0,059 \log \frac{c_0^2 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] [\text{NH}_3]^2}$$

on obtient l'équation de la droite séparant les domaines de prédominance de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  et  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  dans un diagramme potentiel- $p\text{NH}_3$  :

$$E = E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+}^0 + 2 \times 0,059 p\text{NH}_3$$

La pente de cette droite est +0,118 V.