

Oxydo-réduction (corrigé)

I. CALCUL DES POTENTELS STANDARD

1. Par un diagramme de Latimer : $E^\circ(\text{II/I}) = 0,16 \text{ V}$
2. Par un diagramme de Latimer : $E^\circ(\text{V/-I}) = 1,45 \text{ V}$

II. OXYDO-RÉDUCTION ET PRÉCIPITATION

1. Cu n'est pas attaqué par les hydracides car $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) > E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$ (on dit que Cu est un métal noble). Il faut néanmoins faire attention au contre ion de H^+ . Pour l'acide iodhydrique, c'est I^- qui précipite avec Cu^+ pour former CuI . On peut donc dire que le pouvoir oxydant de Cu(I)/Cu(0) diminue en présence d'ions iodure. On peut penser que $E^\circ(\text{CuI/Cu}) < 0$.
Calcul : $E^\circ(\text{CuI/Cu}) = E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}) + 0,06 \text{ p}K_s = -0,20 \text{ V} < 0$.

2. $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16 \text{ V} < E^\circ(\text{I}_3^- / \text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$ donc Cu^{2+} ne peut pas oxyder I^- .
Mais par formation de CuI , le pouvoir oxydant de Cu(II)/Cu(I) augmente donc l'oxydation des ions iodure devient a priori possible.
Calcul : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) = E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) - 0,06 \text{ p}K_s = 0,88 \text{ V} > 0,54 \text{ V}$.
Revoir le TP iodométrie.

3. On met en présence d'un litre d'eau 10^{-2} mole de chacun des sulfures suivant : Ag_2S , CdS , CuS , HgS , ZnS .

Supposons que tous les solides se dissolvent entièrement. La solution obtenue est telle que :

$$[\text{S}^{2-}]_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} ; [\text{M}^{2+}]_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{Ag}^+]_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Quelque soit le métal considéré, $Q_M > K_{SM}$ donc les solides existent.

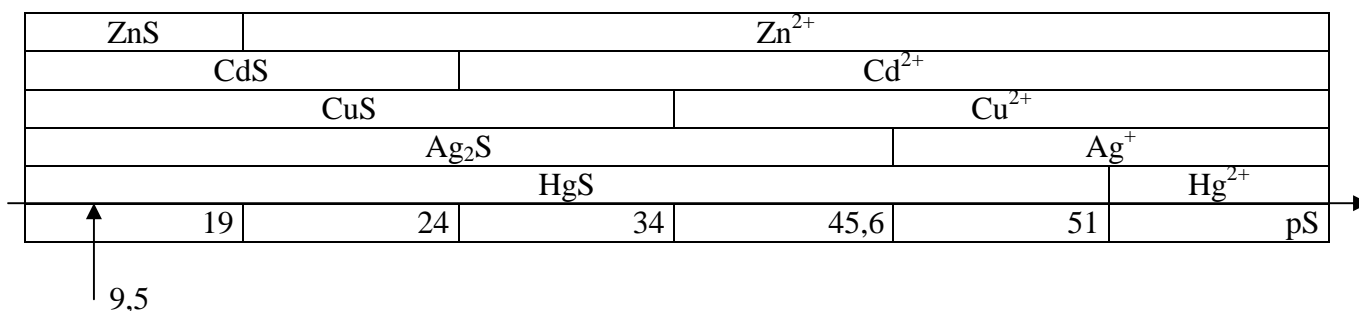
Supposons maintenant qu'il y a 10^{-2} mole de chaque solide formé.

Le donneur le plus fort est ZnS :

$$\text{donc si } \text{ZnS} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} \text{ est RP alors } [\text{S}^{2-}] = (K_{S\text{Zn}})^{1/2} = 10^{-9,5} \text{ mol.L}^{-1} \text{ donc } \text{pS} = 9,5.$$

Traçons les domaines d'existence des solides.

Pour $\text{M}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{MS}$ alors $\text{pS} = \text{p}K_{SM} - \text{pc}_0$; pour $2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S}$ alors $\text{pS} = \text{p}K_{S\text{Ag}} - 2\text{pc}_0$.



Par oxydation des ions sulfure en soufre, pS va augmenter.

Il suffit de contrôler $E(\text{S}/\text{S}^{2-}) = E^\circ(\text{S}/\text{S}^{2-}) - 0,03 \log[\text{S}^{2-}]$.

On va dissoudre en premier ZnS puis dans l'ordre : CdS , CuS , Ag_2S , HgS .

III. OXYDORÉDUCTION ET COMPLEXATION

1. $E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = 0,36 \text{ V}$
 Le pouvoir oxydant de Fe(III)/Fe(II) diminue donc Fe(III) se complexe plus que Fe(II).
 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ est plus stable que $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

2. $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{FeSCN}^{2+}$ $K = 1/K_D = 10^2$
 $\begin{matrix} 10^{-2} & 1 & 0 \\ 10^{-2} - x & 1 - x & x \end{matrix}$
 On calcule à l'équilibre : $x = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} > 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ donc la solution est rouge.
 On constate par ailleurs que $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et que $[\text{SCN}^-] = 0,99 \# 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Qualitativement, si on consomme Fe^{3+} alors le complexe se détruit et la solution peut se décolorer.

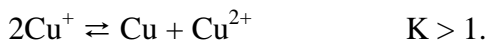
Quantitativement, il faut : $[\text{FeSCN}^{2+}] < 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

Soit : $[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]/K_D < 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{Fe}^{3+}] < 10^{-6} K_D / [\text{SCN}^-] \# 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ car $[\text{SCN}^-] > 0,99 \# 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Fe^{3+} est oxydé en Fe^{2+} alors $E = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$
 avec $[\text{Fe}^{3+}] < 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{2+}] \# 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ donc $E < 0,41 \text{ V}$.

3. Avec les données de l'exercice I.1., on voit que Cu^+ est instable en solution aqueuse ; il se dismute selon :



Calculons $E^\circ(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+)$ et $E^\circ(\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Cu})$.

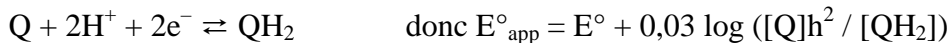
$E^\circ(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+) = E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+) + 0,06 \log (\beta_{\text{I}} / \beta_{\text{II}}) = 0,10 \text{ V}$;

$E^\circ(\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Cu}) = E^\circ(\text{Cu}^+ / \text{Cu}) - 0,06 \log (\beta_{\text{II}}) = -0,14 \text{ V}$.

On voit que $E^\circ(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} / \text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+) > E^\circ(\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Cu})$ donc Cu(I) est stable en milieu ammoniac.

IV. OXYDORÉDUCTION ET pH

1. Pour le couple quinone / hydroquinone noté Q / QH₂, l'équation électrochimique est :



Si pH < 10 alors : $E^\circ_{\text{app}} = E^\circ - 0,06 \text{ pH}$

Si 10 < pH < 11,5 alors : $E^\circ_{\text{app}} = E^\circ - 0,03 \text{ pK}_2 - 0,03 \text{ pH}$

Si pH > 11,5 : $E^\circ_{\text{app}} = E^\circ - 0,03 (\text{pK}_2 + \text{pK}_1)$

2. On a au début :

	I ₂	Br ₂	Cr ₂ O ₇ ²⁻	E°
I ⁻		Br ⁻	Cr ³⁺	
	0,65	1,10	1,30	→

Donc a priori les ions dichromate oxydent les ions iodure en premier.

Pour avoir plus de 99,9 % d'ions iodure oxydés il faut :

$$[\text{I}^-] < 0,02 (1 - 0,999) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{I}_2] > 0,01 * 0,999 \# 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Il faut donc $E(I_2 / I^-) > E^\circ(I_2 / I^-) + 0,03 \log 10^{-2} / (2 \cdot 10^{-5})^2 = 0,87 \text{ V}$.
 Or $E(I_2 / I^-) = E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) + 0,01 \log [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] h^{14} / [\text{Cr}^{3+}]$
 avec $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,1 - 0,999 \cdot 2 \cdot 10^{-2} / 6$ et $[\text{Cr}^{3+}] = 0,999 \cdot 2 \cdot 10^{-2} / 3$
 donc $E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = 1,31 - 0,14 \text{ pH} > 0,87 \text{ V}$
 soit $\text{pH} < 3,15$.

Pour avoir moins de 0,1 % d'ions bromure oxydés il faut :
 $[\text{Br}^-] > 0,02 (1 - 0,001) = 1,998 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Br}_2] < 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
 Il faut donc $E(\text{Br}_2 / \text{Br}^-) < E^\circ(\text{Br}_2 / \text{Br}^-) + 0,03 \log 10^{-5} / (1,998 \cdot 10^{-2})^2 = 1,05 \text{ V}$.
 Or $E(\text{Br}_2 / \text{Br}^-) = E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) + 0,01 \log [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] h^{14} / [\text{Cr}^{3+}]$
 avec $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,1 - 0,001 \cdot 2 \cdot 10^{-2} / 6$ et $[\text{Cr}^{3+}] = 0,001 \cdot 2 \cdot 10^{-2} / 3$
 donc $E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = 1,34 - 0,14 \text{ pH} < 1,05 \text{ V}$
 soit $\text{pH} > 2,07$.

D'où l'intervalle de pH : 2,05 _ 3,14.

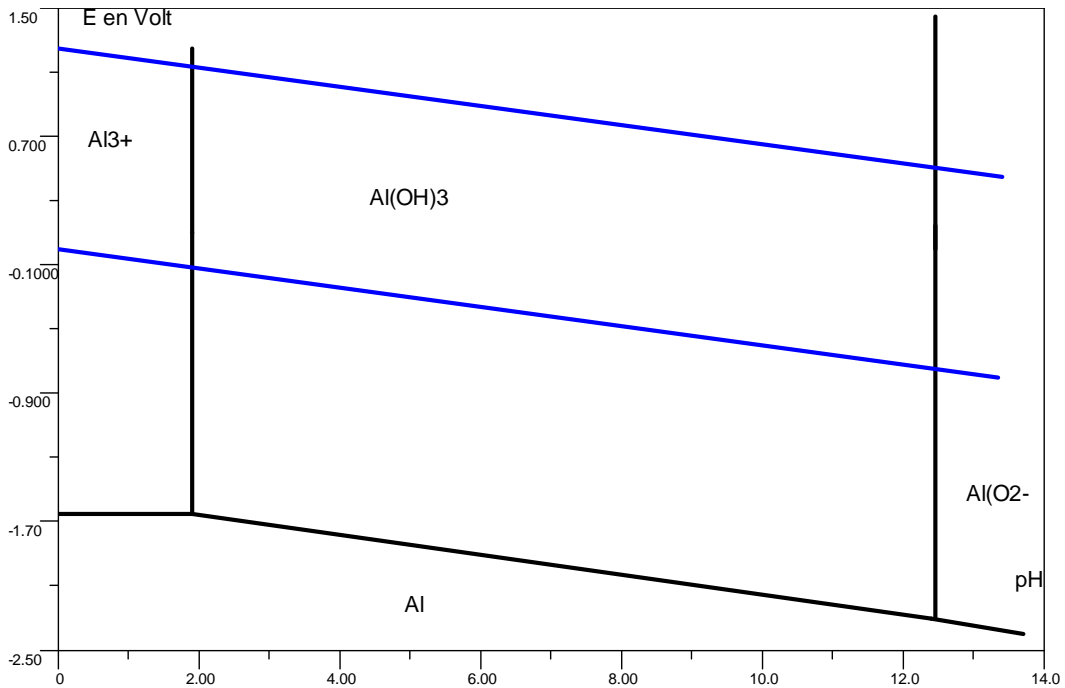
V. DIAGRAMME E-pH

- Traçons les DP et domaines d'existence.



Al^{3+}	Al(OH)_3	AlO_2^-	pH
	$[\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{ H}_2\text{O}]$		
	1,9	12,4	→

Donc :
 Si $\text{pH} < 1,9$: $E = -1,66 \text{ V}$
 Si $1,9 < \text{pH} < 12,4$: $E = -1,55 - 0,06 \text{ pH}$
 Si $\text{pH} > 12,4$: $E = -1,29 - 0,08 \text{ pH}$



On voit que Al n'est pas stable dans l'eau. Heureusement il se passive bien...

2. Système V / III

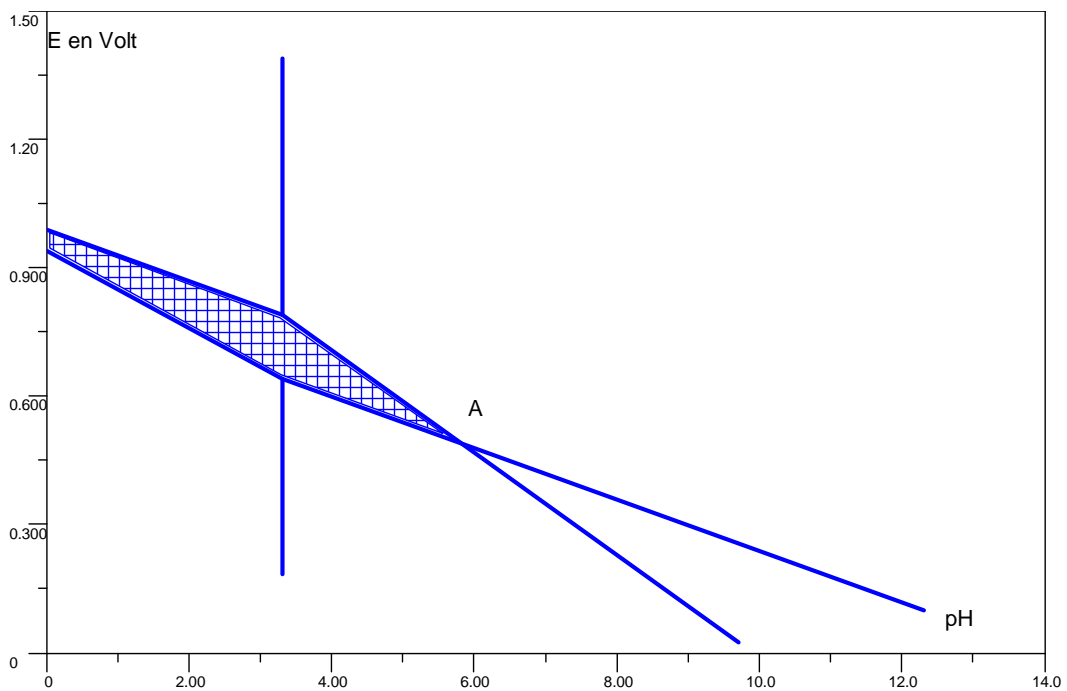
Si pH < 3,3 : E = 0,94 – 0,09 pH

Si pH > 3,3 : E = 0,84 – 0,06 pH

Système III / II

Si pH < 3,3 : E = 0,99 – 0,06 pH

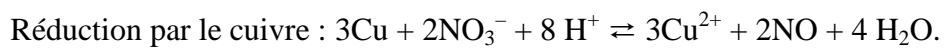
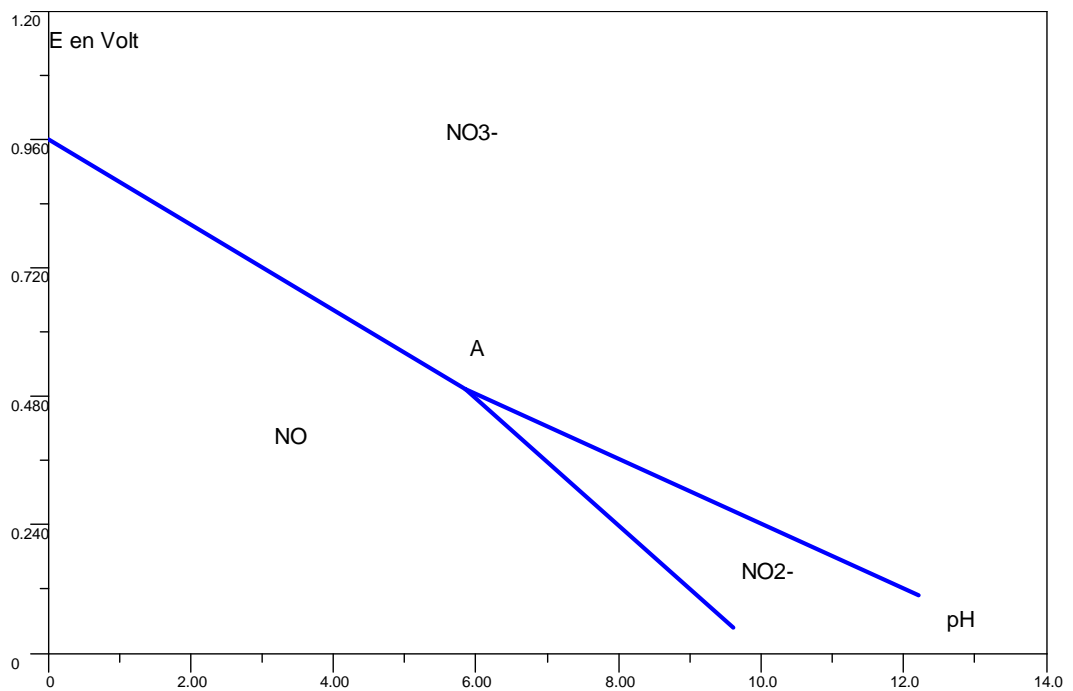
Si pH > 3,3 : E = 1,19 – 0,12 pH



Abscisse du point A : pH = 5,85.

Pour pH < 5,85 le système stable est V / II donc E = 0,96 – 0,08 pH.

D'où le diagramme final.



3. Traçons les DP :

$\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{3+}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{3+}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{3+}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)^{3+}$	Co^{3+}
$\text{Co}(\text{NH}_3)^{2+}$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	Co^{2+}	Co^{2+}	Co^{2+}
	1,5	2	6,7	7,3

pNH₃ →

Système III / II

pNH ₃ > 7,3 :	1,81 V
6,7 < pNH ₃ < 7,3	1,37 + 0,06 pNH ₃
2 < pNH ₃ < 6,7	0,97 + 0,12 pNH ₃
1,5 < pNH ₃ < 2	1,09 + 0,06 pNH ₃
pNH ₃ < 1,5	1,18 V

Système II / 0

pNH ₃ > 2 :	- 0,28 V
1,5 < pNH ₃ < 2	- 0,34 + 0,03 pNH ₃
1,5 < pNH ₃	- 0,38 + 0,06 pNH ₃

