

Exercices d'oxydoréduction

I₆₅. Existence de réactions.

Données :

couple	Fe ³⁺ / Fe ²⁺	Fe ²⁺ / Fe	Cu ²⁺ / Cu	Ag ⁺ / Ag
E° (en volt)	0,77	-0,44	0,34	0,80

Dans chacun des cas suivants, écrire la réaction d'oxydoréduction envisageable, préciser si elle est totale, équilibrée ou n'a pratiquement pas lieu ; si elle est équilibrée, calculer sa constante d'équilibre et les concentrations à l'équilibre ; la lame métallique contient plus de matière que la solution où la concentration mise en cation est 0,1 mol/L :

- on trempe une lame de cuivre dans une solution de Fe²⁺ ;
- on trempe une lame de cuivre dans une solution de Ag⁺ ;
- on trempe une lame d'argent dans une solution de Fe³⁺.

II₆₈. Électrolyse.

Données :

$$E^\circ(H^+ / H_2) = 0 ; E^\circ(O_2 / H_2O) = 1,23 \text{ V} ; \text{constante des gaz parfaits } R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1} ; \text{le faraday } F = 96500 \text{ C/mol.}$$

1) Ecrire les réactions correspondantes en solution aqueuse acide.

2) Sous la pression de 1 bar, on électrolyse une solution aqueuse 0,1 mol/L en acide sulfurique avec deux électrodes de platine. Il se dégage à l'une des électrodes du dihydrogène et à l'autre du dioxygène. Faire le schéma de l'électrolyseur en indiquant ses pôles + et -, le sens du courant dans les électrodes et les mouvements des ions dans la solution. Ecrire le bilan des réactions à chaque électrode, avec son sens.

3) Calculer la tension entre les électrodes. Dépend-elle du pH ?

4) On recueille les gaz dégagés sous 1 bar à 25°C . Quel sont les quantités recueillies pour un courant de un ampère pendant une heure ?

5) Les concentrations sont-elles modifiées dans la solution ?

III₆₈. Dismutation du peroxyde d'hydrogène.

$$E^\circ(O_2 / H_2O_2) = 0,69 \text{ volt} ; E^\circ(O_2 / H_2O) = 1,23 \text{ volt} ; \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06 \text{ volt} .$$

Calculer la constante d'équilibre de la réaction $H_2O_2 \rightleftharpoons H_2O + \frac{1}{2}O_2$. Commenter.

IV. Autour de pigments anciens de peinture.

Une peinture est composée d'un liant (huile de lin par exemple) lui conférant sa dureté après séchage et de pigments, vecteurs de la couleur, véhiculés à l'aide d'un solvant (essence de téribenthine par exemple).

On ne considérera que les réactions proposées dont on fournit les constantes d'équilibre.

Données :

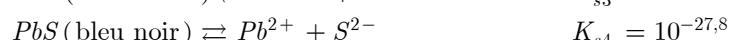
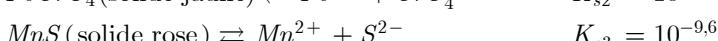
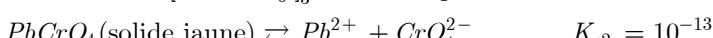
- On assimile les activités aux concentrations.
- Les potentiels sont indiqués par rapport à l'électrode standard à hydrogène.
- Sans mention contraire, les expériences sont réalisées à 25 °C.

Potentiels standard :

$$E^0(Fe^{2+} / Fe) = -0,44 \text{ V} \quad E^0(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

Produits de solubilité :

Bleu de Prusse $[Fe(CN)_6]_3 Fe_4$ formé par réaction de Fe^{3+} avec $Fe(CN)_6^{4-}$ $K_{s1} = 3,2 \cdot 10^{-41}$



Constantes de dissociation :



Masses atomiques :

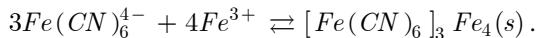
$$H = 1 \text{ g.mol}^{-1} \quad C = 12 \text{ g.mol}^{-1} \quad N = 14 \text{ g.mol}^{-1} \quad O = 16 \text{ g.mol}^{-1} \quad Pb = 207 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\frac{RT}{F} \ln x = \frac{RT}{F} \ln 10 \cdot \log x = 0,06 \log x \text{ à 298 K}$$

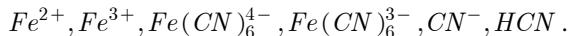
ln logarithme népérien, log logarithme à base 10.

A₃₁. Pigment bleu.

Le bleu de Prusse est un précipité $[Fe(CN)_6]_3 Fe_4$ obtenu par réaction de $Fe(CN)_6^{4-}$ sur Fe^{3+} selon :



On s'intéresse à la chimie ou à l'électrochimie des espèces utilisées pour cette synthèse :



1. Quelle est la valeur du potentiel d'une électrode de platine plongeant dans une solution

$$[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

2. Quelle est la valeur du potentiel d'une électrode de fer plongeant dans cette même solution ?

3. On se place, dans la suite de cette partie, à un *pH* où HCN est négligeable devant CN^- .

Quel est le potentiel standard apparent du couple $Fe(+III)/Fe(+II)$ en présence de CN^- , c'est-à-dire le potentiel quand les activités des formes prépondérantes du fer aux degrés d'oxydation +II et +III dans ces conditions sont égales à 1 ?

4. A une concentration de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $Fe(CN)_6^{4-}$ est-elle une espèce dangereuse dans la mesure où elle peut libérer du CN^- ? La limite légale admissible est de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ de CN^- .

5. Une personne a ingéré du CN^- . On veut la traiter avec un sel de Fe^{2+} ou Fe^{3+} . Lequel est le plus efficace à concentration égale pour diminuer la quantité de CN^- libre ?

B₄₂. Pigment jaune.

Le « jaune de chrome » est obtenu par action du chromate CrO_4^{2-} sur un sel de plomb Pb^{2+} . Par précipitation dans l'eau, on obtient $PbCrO_4$.

L'ion chromate a un caractère basique dans le couple $HCrO_4^- / CrO_4^{2-}$.

1. A quel *pH* opérer pour que CrO_4^{2-} soit prépondérant ?

2. Après précipitation et filtration $PbCrO_4$ est lavé. Quelle est la teneur en plomb de cette eau de lavage (*pH* = 7) ?

Cette eau dépasse-t-elle la norme légale de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ en plomb ?

3. Dans les ouvrages de peinture, on déconseille de mélanger le jaune de chrome et le sulfure de manganèse rose, ce qui donne une teinte couleur chair (très utile pour peindre des visages). Pourquoi ?

V₃₀. Le cadmium.

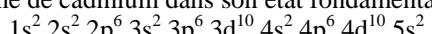
Métal découvert en 1817 par Stromeyer. Au cours d'une inspection de pharmacie de Hanovre, Stromeyer constata que certains échantillons de carbonate de zinc, dissous dans un acide, donnaient un précipité jaune avec de l'hydrogène sulfuré ; il isola le métal de ce sulfure et lui donna le nom de cadmium.

On rencontre le cadmium dans presque tous les minerais de zinc, en particulier dans la blende et le carbonate de zinc qui peuvent en contenir jusqu'à 3 %.

On prendra, dans cette partie : $\frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \log x$, F étant la constante de Faraday .

Généralités

1- La structure électronique de l'atome de cadmium dans son état fondamental ($Z = 48$) est :



Quel est le degré d'oxydation le plus probable du cadmium ?

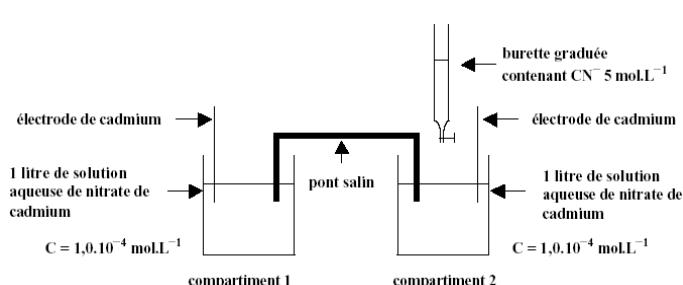
2- Hg a la capacité de former une liaison Hg-Hg pour donner l'ion Hg_2^{2+} . Cette tendance est beaucoup moins marquée pour Cd. Justifier ce phénomène à partir des données suivantes :

$$E^\circ(Cd_2^{2+} / Cd) = -0,20 \text{ V} \quad E^\circ(Cd^{2+} / Cd_2^{2+}) = -0,60 \text{ V}$$

$$E^\circ(Hg_2^{2+} / Hg) = 0,80 \text{ V} \quad E^\circ(Hg^{2+} / Hg_2^{2+}) = 0,91 \text{ V}$$

Complexe cyanuré du cadmium

L'ion cyanure CN^- donne avec les ions cadmium Cd^{2+} un complexe très stable de formule $[Cd(CN)_{n-2}]$. On cherche à déterminer expérimentalement la constante de formation globale β de ce complexe et l'indice de coordination entier n .



On réalise pour cela une pile formée de deux compartiments reliés par un pont salin :

Dans le compartiment (2), on verse des volumes V_{CN^-} de solution de cyanure de potassium de concentration molaire 5 mol.L^{-1} . On mesure la force électromotrice $e = E_1 - E_2$ (E_i représentant le potentiel d'électrode dans le compartiment i) de la

pile formée pour différents volumes de la solution de cyanure versés. Les résultats sont à 298 K :

V_{CN^-} (mL)	2,0	4,0	6,0	8,0	12,0	16,0	20,0
e (mV)	327	363	384	399	420	435	447

On pourra négliger l'effet de dilution dû à l'addition de la solution de cyanure ; la concentration des ions CN^- dans cette solution étant très élevée, on pourra considérer que pour toutes les valeurs de V_{CN^-} indiquées, CN^- est en large excès, après formation du complexe, dans le compartiment (2).

3- Ecrire la relation existant entre e, β , n et $[\text{CN}^-]$, concentration des ions CN^- dans le compartiment (2).

4- En déduire la valeur de n ainsi qu'une valeur approchée de β .

Données numériques : $\log 2 = 0,3$; $\log 3 = 0,48$; $\log 5 = 0,7$

VI₃₂.

Sauf spécification contraire, une espèce ionique est considérée comme en solution aqueuse

Données : $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16$ volt ; $E^\circ(\text{Cu}^+/\text{Cu}(s)) = 0,52$ volt ; $K_s(\text{CuCl}(s) \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{Cl}^-) = 10^{-7}$.

1) Calculer la constante K de l'équilibre $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}(s) \rightleftharpoons 2 \text{Cu}^+$. Commenter le résultat.

2) Dans quel sens l'introduction d'ions chlorures déplace cet équilibre et modifie cette situation ?

3) On a mis dans une solution les concentrations $c_1 = 0,1 \text{ mol/L}$ en Cu^{2+} et $c_2 = 0,3 \text{ mol/L}$ en Cl^- . On y plonge une lame de cuivre de masse importante. Soit x et y les nombres de fois, en mol/L, que se produisent les réactions $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}(s) \rightarrow 2 \text{Cu}^+$ et $\text{Cu}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}(s)$. Déterminer x et y à l'équilibre. Quel est alors le potentiel de la lame de cuivre ?

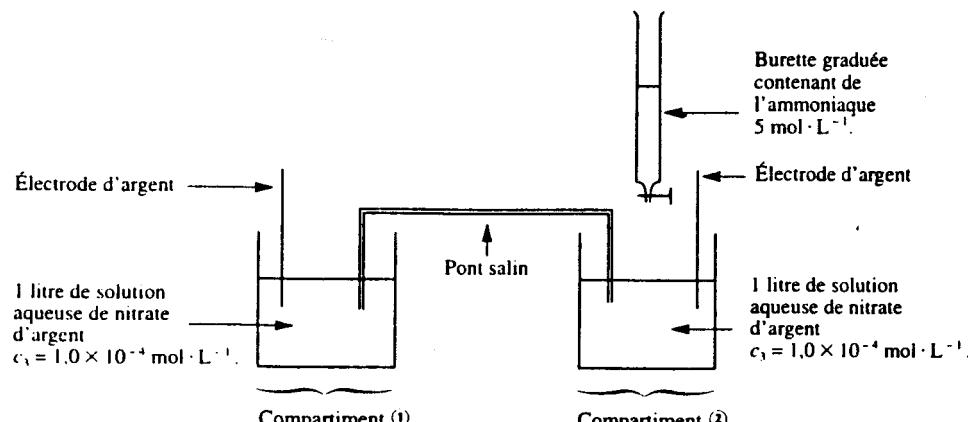
VII₃₁.

Les feux d'artifice contiennent souvent du perchlorate d'ammonium NH_4ClO_4 , matière qui explose spontanément par élévation de température car elle possède à la fois l'oxydant (ClO_4^-) et le réducteur (NH_4^+) d'une réaction très exothermique. Équilibrer le bilan de cette réaction de décomposition spontanée qui fournit les produits suivants : HCl , HClO_4 , N_2 et H_2O .

VIII₂₁. Etude d'un complexe, d'après Véto 1998.

L'ammoniac donne avec les ions argent(I) Ag^+ un complexe très stable de formule $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$. On cherche à déterminer expérimentalement la constante de stabilité β (ou constante de formation) de ce complexe et l'indice de coordination entier n.

On réalise pour cela une pile formée de deux compartiments, contenant chacun $V_0 = 1 \text{ litre}$ d'une solution aqueuse de nitrate d'argent AgNO_3 de concentration $c_3 = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, reliés par un pont salin :



Dans le compartiment 2, on verse un volume V d'une solution d'ammoniaque de concentration $c_4 = 5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. On mesure la force électromotrice e de la pile formée pour différents volumes d'ammoniaque versés. Les résultats sont à 298 K

V (mL)	2,0	4,0	6,0	8,0	12,0	16,0	20,0
e (mV)	180	216	237	252	273	287	300

L'ammoniaque étant très concentrée, on pourra négliger la dilution et considérer que NH_3 est en excès après formation du complexe, dans le compartiment 2.

1) Évaluer par la théorie les concentrations réelles dans le compartiment 2. Montrer que $e = a + b \log V$ et donner des expressions de a et b .

2) Vérifier à partir des données expérimentales cette relation et déterminer β et n. On pourra tracer le graphe de e en fonction de $\log V$.

3) On peut remplacer le pont salin et le compartiment 1 par une électrode. Laquelle ? Quelle mesure supplémentaire faut-il alors effectuer pour obtenir exactement les valeurs de e du tableau ci-dessus ?

On prendra : $2,3RT/F = 60 \text{ mV}$ à 298 K.

IX₅₁. Dosage des ions Cu²⁺ en solution, d'après CCP TSI 1998.

Données.

Potentiels rédox standard de divers couples à 25°C :

$$* \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} : E^\circ_1 = 0,34 \text{ V} \quad * \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+ : E^\circ_2 = 0,17 \text{ V} \quad * \text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^- : E^\circ_3 = 0,62 \text{ V} \quad * \text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} : E^\circ_4 = 0,08 \text{ V}$$

Produit de solubilité (à 25°C) de l'iode de cuivre (I) CuI : K_s = 10⁻¹².

$$\text{A } 25^\circ\text{C} : \frac{RT}{F} \ln x = 0,06 \log x .$$

Principe du dosage. On se propose dans cette partie de doser les ions Cu²⁺ présents dans une solution aqueuse en les faisant réagir avec les ions iodures I⁻ d'une autre solution.

a. Une réaction entre Cu²⁺ et I⁻ vous paraît-elle envisageable compte tenu des potentiels rédox standard de Cu²⁺ et I⁻ ?

b. En fait la réaction est compliquée par l'apparition possible du précipité CuI (iode de cuivre (I)) par réaction entre l'ion Cu⁺ et l'ion I⁻. Ecrire la demi-équation rédox mettant en jeu le couple Cu²⁺/CuI(s).

c. En considérant une solution contenant des ions Cu²⁺, Cu⁺, I⁻ et le précipité CuI, déterminer le potentiel rédox standard associé au couple Cu²⁺/CuI(s) à 25°C. Si l'on n'arrive pas à résoudre cette question on pourra admettre la valeur soit 0,89 V.

d. Quelle réaction se produit donc lorsque l'on mélange des ions Cu²⁺ et des ions I⁻ en solution dans les conditions standard ?

e. Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction à 25°C et en déduire si celle-ci est utilisable pour un dosage des ions Cu²⁺.

f. Pour réaliser le dosage, on se place en excès d'ions iodures et on dose le diiode I₂ formé par l'ion thiosulfate S₂O₃²⁻. Ecrire la réaction entre l'ion thiosulfate et le diiode. Cette réaction peut-elle être considérée comme totale ?

Réalisation pratique du dosage.

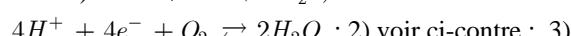
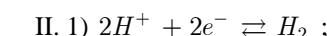
g. A 20 cm³ d'une solution d'ions Cu²⁺ de concentration inconnue, on ajoute 50 cm³ d'une solution d'ions I⁻ de concentration 0,2 mol.L⁻¹. On dose le diiode formé I₂ par une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1 mol.L⁻¹. Ce dernier dosage nécessite 18 cm³ de thiosulfate. Déterminer la concentration de la solution d'ions Cu²⁺.

h. Vérifier que l'on était bien en excès d'ions iodures.

Réponses

I. a) pas de réaction ; b) Cu + 2 Ag⁺ → Cu²⁺ + 2 Ag (total) ; c) Ag + Fe³⁺ ⇌ Ag⁺ + Fe²⁺ équilibrée ;

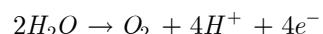
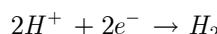
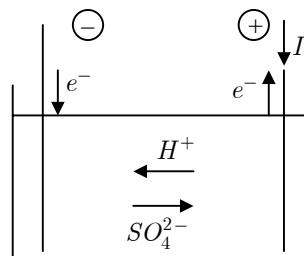
$$K = 10^{\frac{0,77 - 0,8}{-0,06}} = 0,3 ; [Fe^{3+}] = 0,076 \text{ mol.L}^{-1} \quad [Fe^{2+}] = [Ag^+] = 0,024 \text{ mol.L}^{-1} .$$



e = 1,23 V ne dépend pas du pH ; 4)

n(H₂) = 0,0187 mol et n(O₂) = 0,0093 mol ; 5)

non.



$$\text{III. } K = \frac{p(O_2)^{1/2}}{[H_2O_2]} = 10^{\frac{1,23 - 0,69}{0,03}} = 10^{18} ; \text{ dismutation totale à l'équilibre.}$$

IV.

$$\text{A. 1) } E = 0,77 \text{ V} ; \text{ 2) non calculable ; 3) } E'^0 = 0,77 + 0,06 \log \frac{K_{d1}}{K_{d2}} = 0,35 \text{ V} ; \text{ 4)}$$

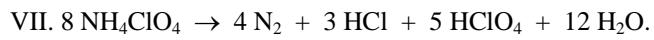
$$[CN^-] = (6cK_{d2})^{1/7} = 174 \mu\text{g.L}^{-1}, \text{ dangereux ; 5 traiter avec un excès de } Fe^{3+}.$$

B. 1) pH > pK_{a2} = 6,4 ; 2) s = √{K_{s2}(1 + [H⁺] / K_{a2})} = 73 μg.L⁻¹ qui dépasse la norme ; 3) précipité de PbS .

V. 1) +II ; 2) Cd₂²⁺ n'a pas de domaine de prédominance, au contraire de Hg₂²⁺ ; 3) e = 30 log(β[CN⁻]ⁿ) ; 4) n = 4 ; β = 8.10¹⁸.

$$\text{VI. 1) } \frac{[Cu^+]}{[Cu^{2+}]} = 10^{\frac{0,16 - 0,52}{-0,06}} = K = 10^{-6} ; \text{ 2) dans le sens de la production de } Cu^+ ; \text{ 3)}$$

$$x \simeq 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \quad y \simeq 0,2 \text{ mol.L}^{-1} ; E = 0,16 \text{ V} .$$

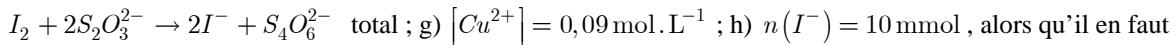


$$\text{VIII. 1) } [\text{NH}_3] \simeq c_4 V / V_0 ; [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n^+] \simeq c_3 ; [\text{Ag}^+] = \frac{c_3}{\beta(c_4 V / V_0)^n} ; a = 60 \log[\beta(c_4 / V_0)^n] \quad b = 60n ; 2)$$

$n = 2$; $\beta = 10^7$; 3) une électrode de référence. mesurer e pour $V = 0$.



$$E^\circ = 0,17 + 0,06 \log(1 / K_s) = 0,89 \text{ V} ; \text{d) } 2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI}(s) + \text{I}_2 ; \text{e) } K = 10^9 ; \text{ convient à un dosage ; f)}$$

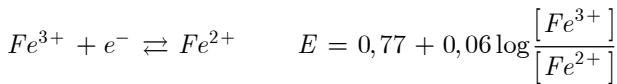


3,6 mmol pour réagir avec le cuivre et un excès supplémentaire pour dissoudre le diiode formé.

Corrigés

I.

- a) Cu et Fe²⁺ ont un domaine de prédominance commun, donc ne réagissent pas.
- b) La réaction totale Cu + 2 Ag⁺ → Cu²⁺ + 2 Ag a lieu (si la cinétique est favorable), car il n'y a pas de domaine commun aux réactifs.
- c) La réaction Ag + Fe³⁺ ⇌ Ag⁺ + Fe³⁺ est équilibrée parce que les potentiels normaux des deux couples redox sont voisins.



La loi d'action de masse s'obtient par différence membre à membre :

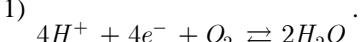
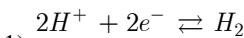
$$0,77 - 0,8 = 0,06 \log \frac{[Fe^{2+}][Ag^+]}{[Fe^{3+}]} \quad K = \frac{[Fe^{2+}][Ag^+]}{[Fe^{3+}]} = 10^{\frac{0,77-0,8}{0,06}} = 0,3$$

	Fe ³⁺	+	Ag	↔	Fe ²⁺	+	Ag ⁺
mis	0,1		excès				
à l'équilibre	0,1 - x				x		x

La loi d'action de masse donne $K = 0,3 = \frac{x^2}{0,1 - x} \Rightarrow x = 0,024$ par résolution numérique. Donc, à l'équilibre :

$$[Fe^{3+}] = 0,076 \text{ mol.L}^{-1} \quad [Fe^{2+}] = [Ag^+] = 0,024 \text{ mol.L}^{-1}.$$

II.



2)

$$3) \quad E_- = \frac{0,06}{2} \log \frac{a(H^+)^2}{a(H_2)} = -0,06pH \text{ et}$$

$$E_+ = 1,23 + \frac{0,06}{4} \log \frac{a(O_2)a(H^+)^4}{a(H_2O)^2}.$$

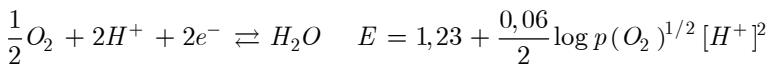
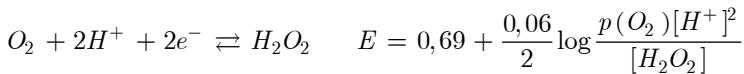
$$= 1,23 - 0,06pH$$

La tension (ou fcem) est $e = E_+ - E_- = 1,23 \text{ V}$; elle ne dépend pas du pH.

- 4) En une heure, passe d'une électrode à l'autre la charge $q = It = 1 \times 3600 = 3600 \text{ C}$, soit $\frac{3600}{96500}$ mole de charge élémentaire. Il se dégage $n(H_2) = \frac{1}{2} \frac{3600}{96500} = 0,0187 \text{ mol}$ et $n(O_2) = \frac{1}{4} \frac{3600}{96500} = 0,0093 \text{ mol}$.

5) Globalement, les quantités d'ions ne sont pas modifiées ; il se peut que les concentrations soient localement changées.

III.

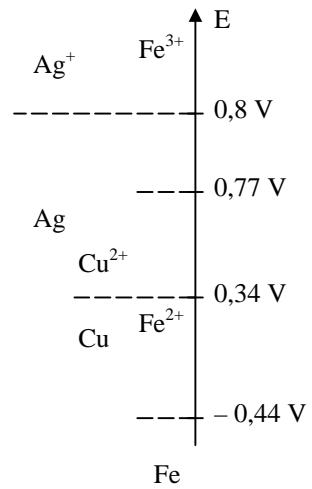


En retranchant membre à membre les deux lignes précédentes:



$$K = \frac{p(O_2)^{1/2}}{[H_2O_2]} = 10^{\frac{1,23-0,69}{0,03}} = 10^{18}$$

Cette constante étant très élevée, la dismutation de H_2O_2 est pratiquement totale à l'équilibre. En pratique, une solution aqueuse de H_2O_2 garde son activité quelques mois, car la dismutation est très lente.



IV.

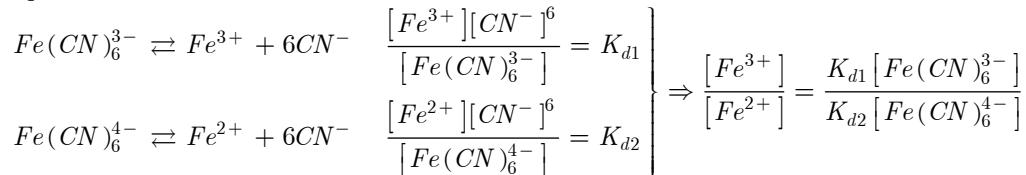
A.

1) Par définition du potentiel standard, $E = E^0 = 0,77 \text{ V}$.

2) Ce potentiel ne peut être calculé, car l'utilisation de la relation de Nernst donne plusieurs valeurs incompatibles ; en fait, le système est hors d'équilibre, il se produit la réaction totale $2Fe^{3+} + Fe \rightarrow 3Fe^{2+}$.

Si on attend l'équilibre, en supposant le fer métallique en excès, alors Fe^{3+} a été transformé totalement en Fe^{2+} , ainsi qu'une quantité moitié de fer, donc $[Fe^{2+}] = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et $E = -0,44 + 0,03 \log 2,5 = -0,43 \text{ V}$. On peut se demander si on peut dissoudre une concentration aussi élevée.

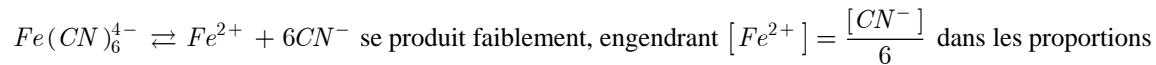
3) Les complexes étant très stables, les formes prépondérantes du fer en présence d'un excès de cyanure sont les complexes et la réaction s'écrit $Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$. La relation de Nernst est une combinaison des équations :



$$E = 0,77 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,77 + 0,06 \log \frac{K_{d1}}{K_{d2}} + 0,06 \log \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]} = E'^0 + 0,06 \log \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$$

$$E'^0 = 0,77 + 0,06 \log \frac{K_{d1}}{K_{d2}} = 0,77 + 0,06 \log \frac{10^{-42}}{10^{-35}} = 0,35 \text{ V}$$

4) Soit $c = [Fe(CN)_6^{4-}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ la concentration du complexe ; la réaction



$$\frac{[Fe^{2+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6^{4-}]} = \frac{[CN^-]^7}{6[Fe(CN)_6^{4-}]} = K_{d2}$$

$$[CN^-] = (6cK_{d2})^{1/7} = (6 \cdot 10^{-37})^{1/7} = 7 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} = 7 \cdot 10^{-6} \times (12 + 14) = 174 \mu\text{g.L}^{-1}$$

Donc, le complexe est dangereux ; cela reste vrai s'il y a excès de Fe^{2+} , ce qui réduirait la quantité de cyanure libre.

5) Il faut la traiter avec un excès de Fe^{3+} , car ce complexe est plus stable puisque $K_{d1} \ll K_{d2}$.

B.

1) Il faut que $pH > pK_{a2} = 6,4$ pour que la forme basique CrO_4^{2-} prédomine.

2) Réponse sommaire : à $pH = 7$, CrO_4^{2-} prédomine, donc négligeons la présence de $HCrO_4^-$; alors $K_{s2} = s^2 \Rightarrow s = 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1} = 10^{-6,5} \times 207 \text{ g/L} = 60 \mu\text{g/L}$, qui dépasse tout juste la norme.

Réponse plus précise :

$$\frac{[CrO_4^{2-}]}{[HCrO_4^-]} = K_{a2}$$

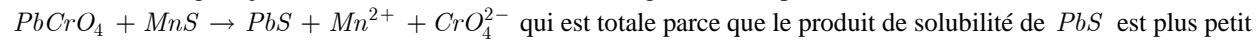
$$s = [Pb^{2+}] = [HCrO_4^-] + [CrO_4^{2-}] \Rightarrow [CrO_4^{2-}] = \frac{s}{1 + [H^+]/K_{a2}}$$

$$K_{s2} = [Pb^{2+}][CrO_4^{2-}] = \frac{s^2}{1 + [H^+]/K_{a2}}$$

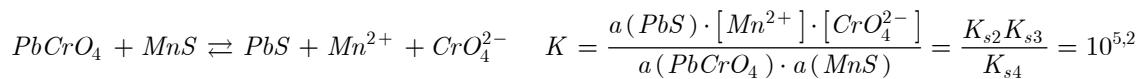
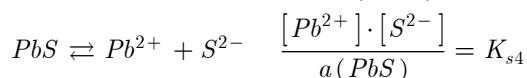
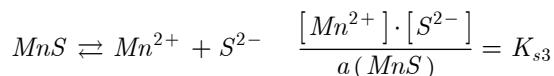
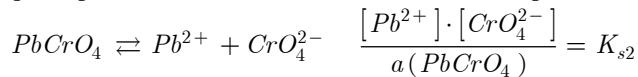
$$s = \sqrt{K_{s2}(1 + [H^+]/K_{a2})} = \sqrt{10^{-13} \times (1 + 10^{-7}/10^{-6,4})} = 3,54 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} = 3,54 \cdot 10^{-7} \times 207 = 73 \mu\text{g.L}^{-1}$$

qui dépasse la norme.

3) Si on mélange le jaune de chrome et le sulfure de manganèse, il se produit la réaction



que le produit de solubilité des deux autres sels ; pour le montrer, calculons sa constante d'équilibre :



L'énoncé ne donne pas le produit de solubilité de $MnCrO_4$, aussi avons nous supposé ce sel soluble, mais s'il précipitait, cela renforcerait le caractère totale de la réaction.

En pratique, cette réaction est probablement lente, car les deux réactifs sont solides ; la couleur virerait progressivement au bleu, puis au noir.

V.

1) Le nombre d'oxydation +II est le plus probable, car la sous-couche 4d est plus stable si elle est entièrement remplie et la sous-couche 5s perd plus facilement ses deux électrons qu'un seul (comme pour les alcalino-terreux).

2) Dessinons les diagrammes de prédominance. On voit que Cd_2^{2+} n'a pas de domaine de prédominance, au contraire de Hg_2^{2+} , et donc qu'il se dismute spontanément.

$$3) Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd \quad E = E^0 + \frac{60}{2} \log [Cd^{2+}].$$

$$e = E_1 - E_2 = 30 \log \frac{[Cd^{2+}]_1}{[Cd^{2+}]_2}.$$

Or, du coté 2, la réaction de formation du complexe est quasi totale et se produit en présence d'un excès de cyanure, d'où : $[Cd(CN)_n^{n-2}]_2 = [Cd^{2+}]_1 \cdot D'$ où $\frac{[Cd(CN)_n^{n-2}]_2}{[Cd^{2+}]_2 [CN^-]^n} = \beta \Rightarrow \frac{[Cd^{2+}]_1}{[Cd^{2+}]_2} = \beta [CN^-]^n$ et $e = 30 \log (\beta [CN^-]^n)$

4) La concentration étant en mol/L, $[CN^-] = 5V$ si V est en litre ou $[CN^-] = V/200$ si V est en mL.

$$e = 30 \left(\log \frac{\beta}{200^n} + n \log V \right)$$

Quand V double, e augmente de 36 mV, donc $\frac{de}{d \log V} = \frac{36}{\log 2} = 120 \text{ mV}$ qui est constant, ce qui montre que le graphe de e en fonction de $\log V$ est une droite et que la loi est vérifiée.

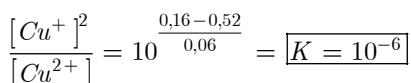
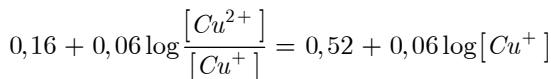
L'identification de la pente donne $120 = 30n \Rightarrow n = 4$.

$$\log \frac{\beta}{200^n} = \frac{e}{30} - n \log V = \frac{327}{30} - 4 \log 2 = 10,9 - 4 \times 0,3 = 9,7$$

$$\beta = 200^4 \times 10^{9,7} = 10^{2,3 \times 4 + 9,7} = 10^{18,9} = 8 \cdot 10^{18}$$

VI.

1)



Comme la constante d'équilibre est petite, cette réaction produit peu d'ions Cu^+ .

2) En éliminant les ions Cu^+ , la réaction $Cu^+ + Cl^- \rightarrow CuCl(s)$ déplace la réaction $Cu^{2+} + Cu(s) \rightarrow 2 Cu^+$ dans le sens de la production de Cu^+ .

3) Le tableau des concentrations est :

Cu^{2+}	+	$Cu(s)$	\xrightarrow{x}	$2 Cu^+$
				$Cu^+ + Cl^- \xrightarrow{y} CuCl(s)$
mis	0,1	excès		0,3
à l'équilibre	$0,1 - x$...	$2x - y$	$0,3 - y$

Faisons l'approximation que les réactions sont totales : $[x \simeq 0,1 \text{ mol.L}^{-1} \quad y \simeq 0,2 \text{ mol.L}^{-1}]$. Alors :

$$[Cl^-] = 0,3 - y \simeq 0,1 \text{ mol/L}$$

$$[Cu^+] = \frac{K_s}{[Cl^-]} \simeq \frac{10^{-7}}{0,1} = 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[Cu^{2+}] = \frac{[Cu^+]^2}{K} \simeq \frac{(10^{-6})^2}{10^{-6}} = 10^{-6} \text{ mol/L}$$

Les approximations sont bien vérifiées.

$$E = 0,52 + 0,06 \log [Cu^+] = 0,52 + 0,06 \log (10^{-6}) \quad [E = 0,16 \text{ V}]$$

VII.

Première solution.

Les seuls éléments qui changent de nombre d'oxydation sont l'azote qui dans la transformation de NH_4^+ en N_2 passe de -III à 0 et le chlore qui dans la transformation de ClO_4^- en HCl passe de +VII à -I. Par conséquent, 8 atomes d'azote pour 3 atomes de chlore subissent cette transformation. Comme il y a initialement autant de NH_4^+ que ClO_4^- , 5 atomes de chlore restent dans l'état ClO_4^- . Pour achever d'équilibrer la réaction, il faut ajouter des molécules d'eau. D'où :



Deuxième solution.

Considérons : $a NH_4ClO_4 \rightarrow b N_2 + c HCl + d HClO_4 + e H_2O$.

conservation de N : $a = 2b$; de H : $4a = c + d + 2e$; de Cl : $a = c + d$; de O : $4a = 4d + e$.

$$4a = c + d + 2e = 4c + 4d = 4d + e$$

$$e = 4c$$

$$9c + d = 4c + 4d \Rightarrow 5c = 3d \quad c = 3 \quad d = 5 \quad e = 12 \quad a = 8 \quad b = 4$$

VIII.

1) Dans le compartiment 2, NH_3 est en excès : $[NH_3] \simeq c_4 V / V_0$. Comme le complexe est très stable et NH_3 en excès, $[Ag(NH_3)_n^+] \simeq c_3$. La loi d'action de masse donne $\beta = \frac{[Ag(NH_3)_n^+]}{[Ag^+][NH_3]^n}$. D'où

$$[Ag^+] = \frac{[Ag(NH_3)_n^+]}{\beta [NH_3]^n} = \frac{c_3}{\beta (c_4 V / V_0)^n}$$

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag \quad E = E^\circ + 60 \log [Ag^+]$$

$$e = E_1 - E_2 = 60 \log \frac{[Ag^+]_1}{[Ag^+]_2} = 60 \log [\beta (c_4 V / V_0)^n] = a + b \log V \quad a = 60 \log [\beta (c_4 / V_0)^n] \quad b = 60n$$

2) Le graphe de e est une droite, comme en témoigne le fait que, si V double, e augmente de 36 mV (35 mV entre $V = 8 \text{ mL}$ et $V = 16 \text{ mL}$). $b = \frac{de}{d \log V} = \frac{36}{0,3} = 120 = 60n \Rightarrow n = 2$.

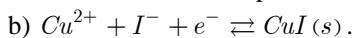
$$a = e - 60n \log V = 180 - 120 \log (2 \cdot 10^{-3}) = 504 \text{ mV} = 60 \log (5^2 \beta) \Rightarrow \beta = 10^{11}$$

Remarque : si l'on lit sur le graphe où $\log V$ a été calculé pour V en mL, on lit $a = 180 - 120 \times 0,3 = 144 \text{ mV}$.

3) On peut plonger dans le compartiment 2 une électrode d'argent et une électrode de référence. Il faut mesurer la tension entre ces électrodes e pour $V = 0$ et retrancher la valeur obtenue aux mesures pour $V = 2,4 \dots 20$. On obtient alors les valeurs du tableau. L'électrode de référence peut être l'électrode au sulfate mercureux, mais il ne faut pas utiliser l'électrode au calomel, qui plongée dans une solution contenant Ag^+ provoquerait un précipité de $AgCl$ qui boucherait son poreux et la mettrait hors service.

IX.

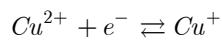
a) A première vue, il y a pas de réaction entre Cu^{2+} et I^- , car ils ont un domaine de prédominance commun (figure 1).



c)

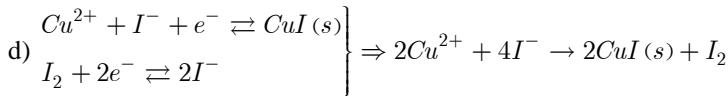
$$CuI(s) \rightleftharpoons Cu^+ + I^- \Rightarrow K_s = \frac{[Cu^+][I^-]}{a(CuI)}$$

$$[Cu^+] = \frac{K_s a(CuI)}{[I^-]}$$



$$E = 0,17 + 0,06 \log \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]} = 0,17 + 0,06 \log \frac{[Cu^{2+}][I^-]}{K_s a(CuI)} = E^\circ + 0,06 \log \frac{[Cu^{2+}][I^-]}{a(CuI)}$$

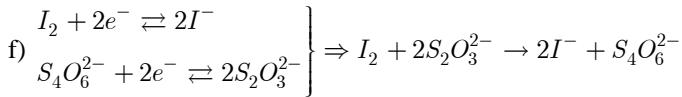
qui est la formule de Nernst associée à $Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftharpoons CuI(s)$, avec $E^\circ = 0,17 + 0,06 \log(1/K_s) = 0,89$ V.



e) $E = 0,89 + 0,06 \log([Cu^{2+}][I^-]) = 0,62 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[I_2(aq)]}{[I^-]^2} \Rightarrow K = 10^{\frac{2 \times (0,89 - 0,62)}{0,06}} = 10^9$. Cmme K est grand,

la réaction est totale et donc convient à un dosage. On dit qu'elle est quantitative.

Ce caractère totale résulte aussi de la figure 2.



Cette réaction est totale, car I_2 et $S_2O_3^{2-}$ n'ont pas de domaine de prédominance commun et leurs domaines de prédominance sont assez éloignés (figure 3).

g) $n(S_2O_3^{2-}) = 0,1 \times 18 = 1,8$ mmol $n(I_2) = n(S_2O_3^{2-})/2$ $n(Cu^{2+}) = 2n(I_2) = 1,8$ mmol.

$$[Cu^{2+}] = \frac{1,8 \text{ mmol}}{20 \text{ mL}} = 0,09 \text{ mol.L}^{-1}.$$

h) $n(I^-) = 50 \times 0,2 = 10$ mmol, alors qu'il en faut $2 \times 1,8 = 3,6$ mmol pour réagir avec le cuivre et un excès supplémentaire pour dissoudre le diiode formé.

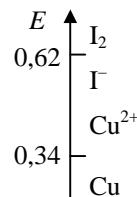


Figure 1

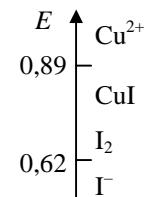


Figure 2

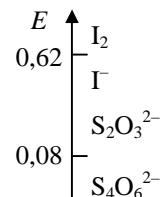


Figure 3