

Correction activité S2 C.3 : Constante d'équilibre d'une réaction redox

activité S2 C.3.1. Réaction du cuivre

$$1^\circ) \quad \text{À pH} = 0 ; E^\circ (\text{Cu}^+ / \text{Cu}_{(s)}) = 0,52 \text{ V} > E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}) = 0,34 \text{ V} > E^\circ (\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2(\text{g})) = 0 \text{ V}$$

=> le cuivre et les ions oxoniums partagent une partie commune de leur domaine de prédominance, ils sont donc compatibles ;

=> le cuivre ne réduit pas les ions oxonium de l'eau en milieu acide. Le cuivre est stable dans l'eau.

$$2^\circ) \quad \text{À pH} = 0 ; E^\circ (\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V} > E^\circ (\text{Cu}^+ / \text{Cu}_{(s)}) = 0,52 \text{ V} > E^\circ (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}_{(s)}) = 0,34 \text{ V}$$

=> le cuivre et le dioxygène n'ont pas de partie commune de leur domaine de prédominance, ils sont donc incompatibles ;

=> il y a oxydation du cuivre par le dioxygène. Le cuivre est instable dans l'eau contenant du O_2 .

Le cuivre est oxydé en Cu^{2+} et l'équation est : $2 \text{Cu}_{(s)} + \text{O}_2 + 4 \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} = 2 \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 6 \text{H}_2\text{O}$

activité S2 C.3.2. Électrochimie du cuivre

1°) Soit les espèces $\text{Cu}_{(s)}$, Cu^+ et Cu^{2+} :

$$a^\circ) \quad \text{Cu}^+_{(\text{aq})} + 1 e^- = \text{Cu}_{(s)} \quad \text{avec } E_1 = E_1^\circ + 0,06 \times \log \left(\frac{[\text{Cu}^+]}{C^\circ} \right)$$

$$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 e^- = \text{Cu}_{(s)} \quad \text{avec } E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \times \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{C^\circ} \right)$$

$$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 1 e^- = \text{Cu}^+_{(\text{aq})} \quad \text{avec } E_4 = E_4^\circ + 0,06 \times \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} \right)$$

$$\text{posons } 2 E_2 = E_1 + E_4 \Rightarrow 2 E_2^\circ = E_1^\circ + E_4^\circ \Rightarrow E_4^\circ = 2 E_2^\circ - E_1^\circ = 0,13 \text{ V}$$

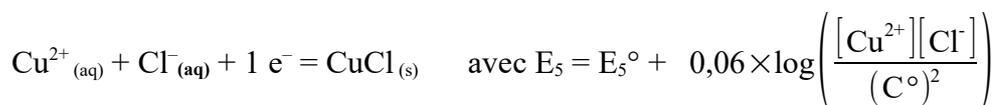
$$b^\circ) \quad \text{Dans la réaction (1) : } 2 \text{Cu}^+_{(\text{aq})} = \text{Cu}_{(s)} + \text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} ;$$

Cu^+ est l'oxydant du couple ($\text{Cu}^+ / \text{Cu}_{(s)}$) et le réducteur du couple ($\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$)

$$\Rightarrow E^\circ(\text{Ox}) = E_1^\circ \text{ et } E^\circ(\text{Red}) = E_4^\circ \text{ avec } n_{\text{éch}} = 1 \Rightarrow \log K_1^\circ = \frac{E_1^\circ - E_4^\circ}{0,06} = 7 \text{ et } K_1^\circ = 10^7$$

c°) C'est une réaction de dismutation, car le cuivre voit à la fois son nombre d'oxydation augmenter (oxydation) et diminuer (réduction). L'ion Cu^+ est instable.

2°) Soit les espèces $\text{Cu}_{(s)}$, $\text{CuCl}_{(s)}$, Cl^- , $\text{Cl}_{2(g)}$, Cu^+ et Cu^{2+} :



mêmes n.o. $\Rightarrow E_5 = E_4 \Rightarrow E_5^\circ = E_4^\circ + 0,06 \times \log\left(\frac{1}{[\text{Cu}^+]_{\text{eq}}[\text{Cl}^-]_{\text{eq}}}\right) = E_4^\circ + 0,06 \log(1/K_s) = 0,49 \text{ V}$

b°) Dans la réaction (2) : $\text{Cl}_{2(g)} + 2 \text{CuCl}_{(s)} = 2 \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 4 \text{Cl}^-_{(aq)}$;

Cl_2 est l'oxydant du couple ($\text{Cl}_{2(g)} / \text{Cl}^-$) et $\text{CuCl}_{(s)}$ est le réducteur du couple ($\text{Cu}^{2+} / \text{CuCl}_{(s)}$)

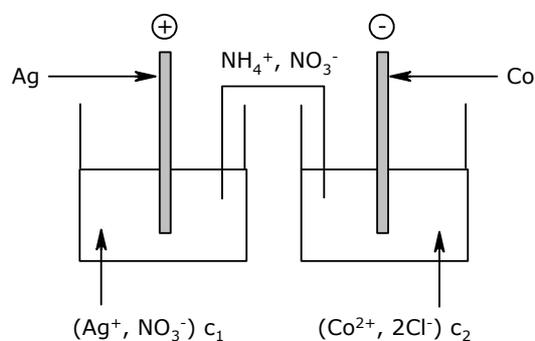
$\Rightarrow E^\circ(\text{Ox}) = E_3^\circ$ et $E^\circ(\text{Red}) = E_5^\circ$ avec $n_{\text{écl}} = 2 \Rightarrow \log K_2^\circ = \frac{E_3^\circ - E_5^\circ}{0,03} = 29$ et $K_2^\circ = 10^{29}$

c°) Donc les ions Cu^{2+} ne peuvent pas oxyder les ions chlorures en dichlore, car on aurait la réaction inverse de (2) de constante d'équilibre $K^\circ = 1/K_2^\circ = 10^{-29}$

activité S2 C.3.3. Détermination du produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt (II)

1°) Constitution de la pile :

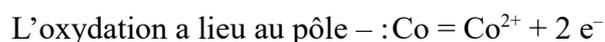
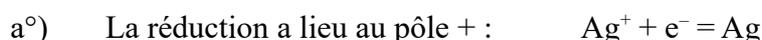
a°) Schéma de la pile :



b°) Le pont salin permet la fermeture du circuit, les ions nitrate et ammonium y circulent de manière à rétablir l'électroneutralité des solutions.

c°) Avec du bromure de potassium on pourrait observer, dans le bécher de gauche, la précipitation du bromure d'argent.

2°) Détermination du potentiel standard du couple $\text{Co}^{2+} / \text{Co}$:



b°) $\Delta E = E_{Ag} - E_{Co}$, d'où, en appliquant la loi de Nernst :

$$E_{Ag} = E^\circ(Ag^+/Ag) + 0,06 \cdot \log\left(\frac{[Ag^+]}{C^\circ}\right) \quad \text{et} \quad E_{Co} = E^\circ(Co^{2+}/Co) + \frac{0,06}{2} \cdot \log\left(\frac{[Co^{2+}]}{C^\circ}\right)$$

$$\Rightarrow \Delta E = E^\circ(Ag^+/Ag) - E^\circ(Co^{2+}/Co) + \frac{0,06}{2} \cdot \log\left(\frac{C_1^2}{C_2}\right)$$

c°) D'après ce qui précède :

$$E^\circ(Co^{2+}/Co) = E^\circ(Ag^+/Ag) - \Delta E + \frac{0,06}{2} \cdot \log\left(\frac{C_1^2}{C_2}\right) = 0,80 - 1,05 + 0,03 \log(0,1) = -0,28 \text{ V}$$

d°) A l'équilibre $\Delta E = 0$ et $K^\circ = \frac{[Co^{2+}]_{eq}}{[Ag^+]_{eq}^2}$, $\log(K^\circ) = \frac{E^\circ(Ag^+/Ag) - E^\circ(Co^{2+}/Co)}{0,03} = 36$

e°) La réaction de fonctionnement de la pile est totale, car $K^\circ = 10^{36}$; lorsque la pile est usée, le réactif limitant (ici Ag^+) a disparu.

$2 Ag^+$	+ Co	= 2 Ag	+ Co^{2+}
C_1	excès	excès	C_2
$(C_1 - 2 \xi_f) = 0$	excès	excès	$(C_2 + \xi_f)$

Lorsque la pile est usée il ne reste que des traces d'ions Ag^+ ($4 \cdot 10^{-19} \text{ mol.L}^{-1}$) à gauche et la concentration en ions Co^{2+} à droite est : $[Co^{2+}] = C_2 + C_1/2 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$

3°) Détermination du produit de solubilité de l'hydroxyde de cobalt (II) $Co(OH)_{2(s)}$

a°) La relation établie au 2°)b°) reste valable. On en déduit, en notant C_2' la nouvelle concentration en Co^{2+} : $E^\circ(Ag^+/Ag) - \Delta E' - E^\circ(Co^{2+}/Co) + 0,06 \log(C_1) = 0,03 \log(C_2')$

$$\log(C_2') = 2 \log(C_1) + \frac{E^\circ(Ag^+/Ag) - \Delta E' - E^\circ(Co^{2+}/Co)}{0,03} = -5,33 \quad \text{et} \quad C_2' = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

b°) $K_s = [Co^{2+}]_{eq} [HO^-]_{eq}^2$, où $[Co^{2+}]_{eq} = C_2'$ et $[HO^-]_{eq} = K_e/h = 10^{-4,75} \Rightarrow K_s = 1,4 \cdot 10^{-15}$
 $\Rightarrow pK_s = 14,8$