

★ ER ★ Potentiel et cyanocomplexes

Le potentiel normal du couple Co^{3+}/Co^{2+} est noté E° .

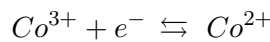
On appelle K_1 et K_2 les constantes de formation respective des ions complexes : $Co(CN)_6^{4-}$ (hexacyano Cobalt II) et $Co(CN)_6^{3-}$ (hexacyano Cobalt III).

1) Donner l'expression, en fonction de E° , K_1 et K_2 du potentiel standard E'° du couple $Co(CN)_6^{3-}/Co(CN)_6^{4-}$.

2) Comparer les pouvoirs oxydant de Co^{3+} et $Co(CN)_6^{3-}$.
Commenter.

Solution

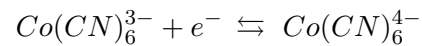
1) • Pour le couple Co^{3+}/Co^{2+} :
- les demi-équations redox sont :



- la loi de Nernst (à $25^\circ C$) pour une solution contenant les deux formes du couple est :

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[Co^{3+}]}{[Co^{2+}]} \right) \quad \textcircled{a}$$

• Pour le couple $Co(CN)_6^{3-}/Co(CN)_6^{4-}$:
- les demi-équations redox sont :



- la loi de Nernst (à $25^\circ C$) pour une solution contenant les deux formes du couple est :

$$E = E'^\circ + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{[Co(CN)_6^{3-}]}{[Co(CN)_6^{4-}]} \right) \quad \textcircled{b}$$

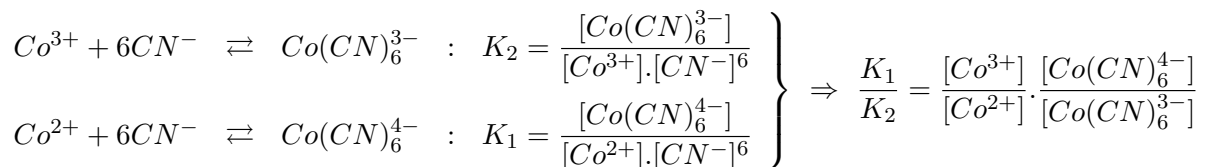
Méthode : Penser à l'« unicité du potentiel » ! En effet, dans une solution contenant les cyanocomplexes du cobalt (III) et du cobalt (II), le potentiel de Nernst s'exprime par la relation \textcircled{b} . Mais comme demeure la présence d'ions Co^{3+} et Co^{2+} à l'état libre (en concentrations dépendant des réactions de formation de constante K_1 et K_2), il est toujours possible d'exprimer le potentiel de Nernst par la relation \textcircled{a} :

$$E = E_{Co(III)/Co(II)} \underset{\textcircled{a}}{=} E^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[Co^{3+}]}{[Co^{2+}]} \right) \underset{\textcircled{b}}{=} E'^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[Co(CN)_6^{3-}]}{[Co(CN)_6^{4-}]} \right)$$

Soit :

$$E'^\circ = E^\circ + 0,06 \log \left(\frac{[Co^{3+}]}{[Co^{2+}]} \cdot \frac{[Co(CN)_6^{4-}]}{[Co(CN)_6^{3-}]} \right)$$

• On a, par ailleurs, à prendre en compte les équilibres de complexation :



On en déduit :

$$E'^\circ = E^\circ + 0,06 \log \left(\frac{K_1}{K_2} \right)$$

2) • L'énoncé ne donnant aucune valeur numérique, il faut effectuer un raisonnement qualitatif.
• Pour comparer les pouvoirs oxydants de Co^{3+} et $Co(CN)_6^{3-}$ il faut comparer E° et E'° :
- si $E'^\circ < E^\circ$ alors $Co(CN)_6^{3-}$ est moins oxydant que Co^{3+} (ceci signifie d'ailleurs que $Co(CN)_6^{4-}$

est plus réducteur que Co^{2+})

- si $E'^{\circ} > E^{\circ}$, c'est l'inverse.

• Dans le cas présent il suffit de comparer les constantes K_1 et K_2 , ce qui n'est pas trop compliqué en l'occurrence. En effet, l'ion Co^{3+} étant plus petit et plus chargé que l'ion Co^{2+} , il est nettement plus complexé.

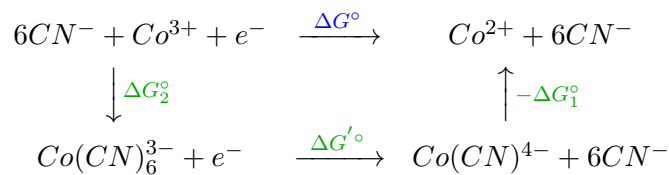
La stœchiométrie des deux complexes étant identique, ceci se traduit par le fait que $Co(CN)_6^{3-}$ se formera plus facilement que $Co(CN)_6^{4-}$. On en déduit l'inégalité $K_1 < K_2$.

Soit :
$$E'^{\circ} = E^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{K_1}{K_2} \right) < E^{\circ}$$

Cl : le complexe $Co(CN)_6^{3-}$ est **moins oxydant** que Co^{3+}

— **Complément** : Cycle thermodynamique (niveau Math Spé) —

On peut construire le cycle thermodynamique suivant :



On a donc :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G'^{\circ} + \Delta G_2^{\circ} - \Delta G_1^{\circ} \quad \text{©}$$

Avec :

$$\Delta G^{\circ} = -\mathcal{F}.E^{\circ} \quad ; \quad \Delta G'^{\circ} = -\mathcal{F}.E'^{\circ} \quad ; \quad \Delta G_2^{\circ} = -RT.\ln(K_2) \quad ; \quad \Delta G_1^{\circ} = -RT.\ln(K_1)$$

Alors, la relation © s'écrit :

$$-\mathcal{F}.E^{\circ} = -\mathcal{F}.E'^{\circ} - RT.\ln(K_2) + RT.\ln(K_1)$$

On a justifié thermodynamiquement le résultat de la question 1) :

$$E'^{\circ} = E^{\circ} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \cdot \ln \left(\frac{K_1}{K_2} \right) \stackrel{\text{à } 25^{\circ}C}{=} E^{\circ} + 0,06 \cdot \log \left(\frac{K_1}{K_2} \right)$$