

**Epreuve Écrite**

Durée : 1h 30

Date : 16/01/2018

**Précipitation sélective des cations métallique en présence des anions iodure**

Nous disposons d'une solution aqueuse contenant un mélange des cations métalliques  $M^{2+}$  et  $M'^{+}$ , on ajoute à cette solution un excès d'une solution aqueuse contenant les anions iodiques  $I^-$ . Sachant que les anions iodiques peuvent former avec les cations  $M^{2+}$  quatre complexes successifs et avec les cations  $M'^{+}$  trois complexes successifs, on suppose que les concentrations ioniques égales à  $10^{-2}M$ , on demande :

1. Trouver les différentes expressions, en fonction de  $pI$ , de l'équation  $E_{app} = f(pI)$  pour les équilibres suivants :  $M(II) + ne \rightleftharpoons M(0)$  et  $M'(I) + n'e \rightleftharpoons M'(0)$
2. Tracer séparément le diagramme  $E_{app} - pI$  des couples concernés.
3. Tracer sur le même plan le diagramme  $E_{app} - pI$  pour les deux équilibres précédents.
4. Déterminer l'intervalle de  $pI$  dans lequel les cations  $M(II)$  peuvent oxyder l'espèce  $M'(0)$ , et écrire les équilibres d'oxydoréduction possibles.

Données :  $pkc_1(MI^+ / M^{2+}) = 22.6$ ,  $pkc_2(MI_2 / MI^+) = 18.4$ ,  $pkc_3(MI_3^- / MI_2) = 12.3$ ,

$pkc_4(MI_4^- / MI_3^-) = 6.7$ ,  $pkc'_1(M'I / M'^+) = 10.5$ ,  $pkc'_2(M'I_2^- / M'I) = 7.3$ ,  $pkc'_3(M'I_3^{2-} / M'I_2^-) = 3.6$

$E_0(M^{2+} / M) = 0.73V$ ,  $E_0(M'^+ / M') = 0.54V$ , domaine de  $pI$  :  $0 < pI < 30$

Bon courage  
 Pr. Touhami Lanez

**Solution de l'examen : chimie analytique des réactions couplées : année 2017/2018**

1. Les différentes expressions, en fonction de  $pI$ , de l'équation  $E_{app} = f(pI)$  pour l'équilibre

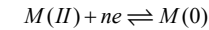
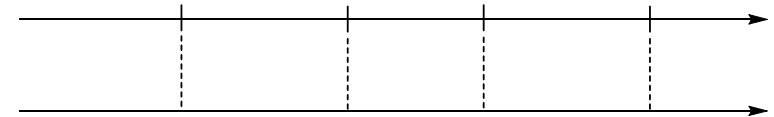


Diagramme de répartition des espèces



2

Pour le domaine  $22.6 < pI < 30$  le couple impliqué est  $M^{2+} / M$ , la demi-réaction d'oxydoréduction est,

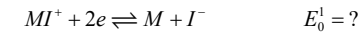


Le potentiel est donné par,

$$E = 0.73 + \frac{0.06}{2} \text{Log} \frac{[M^{2+}]}{[M]} = 0.73 + \frac{0.06}{2} \text{Log}[M^{2+}] \text{ avec } [M^{2+}] = 10^{-2}M$$

$$E = 0.73 - 0.06 = 0.67V \quad \mathbf{1}$$

Pour le domaine  $18.4 < pI < 22.6$ , le couple impliqué est  $MI^+ / M$ , la demi-réaction d'oxydoréduction est,



Le potentiel est donné par,

$$E = E_0^1 + \frac{0.06}{2} \text{Log} \frac{[MI^+]}{[M][I^-]} = E_0^1 + \frac{0.06}{2} \text{Log} \frac{[MI^+]}{[I^-]}$$

$$E = E_0^1 + \frac{0.06}{2} \text{Log}[MI^+] - \frac{0.06}{2} \text{Log}[I^-]$$

Replaçant  $[MI^+] = 10^{-2}M$ , on obtient,

$$E = E_0^1 - 0.06 + 0.03 pI$$

Calcul de  $E_0^1$

$$E_0^1 - 0.06 + 0.03(22.6) = 0.67$$

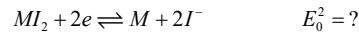
D'où

$$E_0^1 = 0.052V$$

La relation de potentiel devienne :

$$E = 0.052 + 0.03 pI \quad \mathbf{1}$$

$12.3 < pI < 18.4$  Le couple impliqué est  $MI_2 / M$ , la demi-réaction d'oxydoréduction est,



Le potentiel est donné par,

$$E = E_0^2 + \frac{0.06}{2} \text{Log} \frac{[MI_2]}{[M][I^-]^2} = E_0^2 + \frac{0.06}{2} \text{Log} \frac{1}{[I^-]^2}$$

Ce qui donne

$$E = E_0^2 + 0.06 pI$$

Calcul de  $E_0^2$

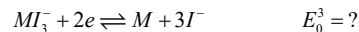
$$E_0^2 + 0.06(12.4) = -0.052 + 0.03(12.4) \quad , \text{ d'où}$$

$$E_0^2 = -0.50V$$

Ce qui donne

$$E = -0.50 + 0.06 pI \quad \mathbf{1}$$

Pour le domaine  $6.7 < pI < 12.3$  le couple impliqué est  $MI_3^- / M$ , la demi-réaction d'oxydoréduction est,



Le potentiel est donné par,

$$E = E_0^3 + \frac{0.06}{2} \text{Log} \frac{[MI_3^-]}{[M][I^-]^3} = E_0^3 + \frac{0.06}{2} \text{Log} \frac{[MI_3^-]}{[I^-]^3} = E_0^3 + \frac{0.06}{2} \text{Log}[MI_3^-] - \frac{0.06}{2} \text{Log}[I^-]^3$$

Ce qui donne

$$E = E_0^3 - 0.06 + 0.09 pI$$

Calcul de  $E_0^3$

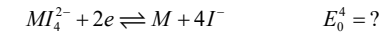
$$E_0^3 - 0.06 + 0.09(12.3) = -0.50 + 0.06(12.3) \quad , \text{ d'où}$$

$$E_0^3 = -0.809V$$

Ce qui donne

$$E = -0.809 + 0.09 pI \quad \mathbf{1}$$

Pour le domaine  $0 < pI < 6.7$ , le couple impliqué est  $MI_4^{2-} / M$ , la demi-réaction d'oxydoréduction est,



Le potentiel est donné par,

$$E = E_0^4 + \frac{0.06}{2} \text{Log} \frac{[MI_4^{2-}]}{[M][I^-]^4} = E_0^4 + \frac{0.06}{2} \text{Log} \frac{[MI_4^{2-}]}{[I^-]^4} = E_0^4 + \frac{0.06}{2} \text{Log}[MI_4^{2-}] - \frac{0.06}{2} \text{Log}[I^-]^4$$

Ce qui donne :

$$E = E_0^4 - 0.06 + 0.12 pI$$

Calcul de  $E_0^4$  :

$$E_0^4 - 0.06 + 0.12(6.7) = -0.809 + 0.09(6.7) \quad , \text{ d'où}$$

$$E_0^4 = -0.95V$$

Ce qui donne

$$E = -0.95 + 0.12 pI \quad \mathbf{1}$$

Les différentes expressions, en fonction de  $pI$ , de l'équation  $E_{app} = f(pI)$  pour l'équilibre

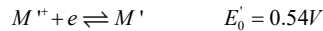
pour le couple  $M'(II) / M'(0)$ ,

Diagramme de répartition des espèces



2

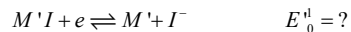
Pour le domaine  $10.5 < pI < 30$ , le couple impliqué est  $M^{++} / M^+$ , la demi-réaction d'oxydoréduction est,



$$E = 0.40 + 0.06 \log \frac{[M^{++}]}{[M^+]} = 0.40 + 0.06 \log [M^{++}] \text{ avec } [M^+] = 10^{-2} M$$

$$E = 0.54 - 0.12 = 0.42V \quad \mathbf{1}$$

Pour le domaine  $7.3 < pI < 10.5$  le couple impliqué est  $M'I / M'$ , la demi-réaction d'oxydoréduction est,



Le potentiel est donné par,

$$E = E_0^I + 0.06 \log \frac{[M'I]}{[M'][I^-]} = E_0^I + 0.06 \log \frac{[M'I]}{[I^-]}$$

$$E = E_0^I + 0.06 \log [M'I] - 0.06 \log [I^-]$$

Replaçant  $[M'I] = 10^{-2} M$ , on obtient,

$$E = E_0^I - 0.12 + 0.06 pI$$

Calcul de  $E_0^I$  :

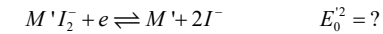
$$E_0^I - 0.12 + 0.06(10.5) = 0.42$$

D'où

$$E_0^I = -0.09V$$

La relation de potentiel devienne :  $E = -0.09 + 0.06 pI \quad \mathbf{1}$

Pour le domaine  $3.6 < pI < 7.3$  le couple impliqué est  $M'I_2^- / M'$ , la demi-réaction d'oxydoréduction est,



Le potentiel est donné par,

$$E = E_0^2 + 0.06 \log \frac{[M'I_2^-]}{[M'][I^-]^2} = E_0^2 + 0.06 \log \frac{[M'I_2^-]}{[I^-]^2} = E_0^2 + 0.06 \log [M'I_2^-] - 0.06 \log [I^-]^2$$

Ce qui donne :  $E = E_0^2 - 0.12 + 0.12 pI \quad \mathbf{1}$

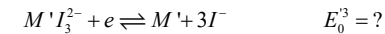
Calcul de  $E_0^2$  :

$$E_0^2 - 0.12 + 0.12(7.3) = -0.09 + 0.06(7.3) \quad , \text{ d'où}$$

$$E_0^2 = -0.408V$$

Ce qui donne :  $E = -0.408 + 0.12 pI \quad \mathbf{1}$

Pour le domaine  $0 < pI < 3$  le couple impliqué est  $M'I_3^{2-} / M'$ , la demi-réaction d'oxydoréduction est,



Le potentiel est donné par,

$$E = E_0^3 + 0.06 \log \frac{[M'I_3^{2-}]}{[M'][I^-]^3} = E_0^3 + 0.06 \log \frac{[M'I_3^{2-}]}{[I^-]^4} = E_0^3 + 0.06 \log [M'I_3^{2-}] - 0.06 \log [I^-]^3$$

Ce qui donne :  $E = E_0^3 - 0.12 + 0.18 pI$

Calcul de  $E_0^{3}$  :

$$E_0^{3} - 0.12 + 0.18(3.6) = -0.408 + 0.12(3.6) \quad , \text{ d'où}$$

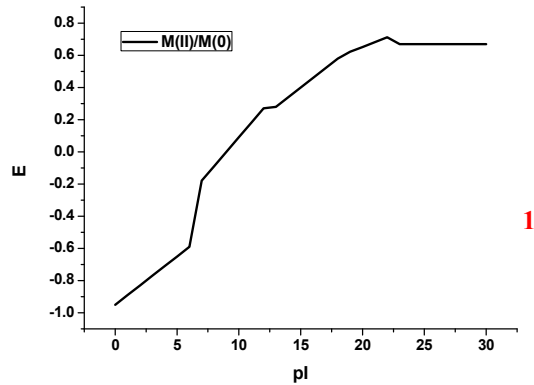
$$E_0^{3} = -0.504V$$

Ce qui donne :

$$E = -0.504 + 0.18pI \quad \mathbf{1}$$

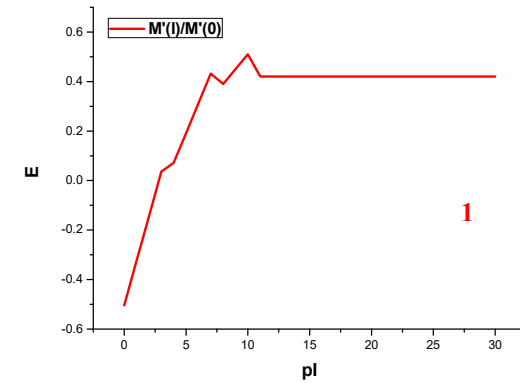
## 2. Diagramme $E_{app} - pI$

Couple  $M(II) / M(0)$



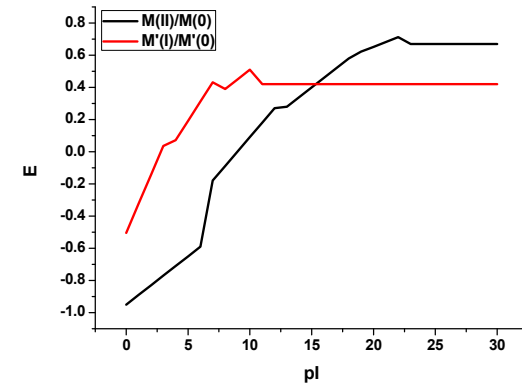
$E_{app} = f(pI)$  pour l'équilibre  $M(II) / M(0)$

Couple  $M'(I) / M'(0)$



$E_{app} = f(pI)$  pour l'équilibre  $M'(I) / M'(0)$

## 3. Traçage du diagramme $E_{app} - pI$ pour les deux équilibres



Superposition de  $E_{app} = f(pI)$  pour les couples  $M(II) / M(0)$  et  $M'(I) / M'(0)$

## 4. Intervalle de $pI$ dans lequel les cations $M(II)$ peuvent oxyder l'espèce $M'(0)$

Pour que les cations  $M(II)$  puissent oxyder l'espèce  $M'(0)$ , le potentiel de l'espèce  $M'(0)$  doit être inférieur de celui des cations  $M(II)$ . D'après le diagramme de superposition de deux couples cela est vérifié dans l'intervalle suivant :

$$-0.50 + 0.06pI > 0.42$$

ce qui donne  $pI > 15.3$

D'où l'intervalle est :  $15.3 < pI < 30$  **2**

**Les équilibres d'oxydoréduction possibles.**



La réaction globale est :

