

## Oxydo-réduction et précipitation.

### Données :

$$E_1^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{V}$$

$$E_2^0(\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0.53\text{V}$$

$$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} : pK_{D_1} = 24$$

$$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} : pK_{D_2} = 31$$

$$\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 : pK_s = 15.6$$

1. Les ions iodures peuvent-ils être oxydés par les ions ferriques ? (On calculera la constante d'équilibre)

Réaction possible :  $\text{Fe}^{3+} + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2}\text{I}_2$  avec  $K_1 = \frac{[\text{Fe}^{2+}] * [\text{I}_2]^{1/2}}{[\text{Fe}^{3+}] * [\text{I}^-]}$

Couples redox concernés :  $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$   $E_1^0 = 0.77\text{V}$  et  $E_1 = E_1^0 + 0.06 * \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$

$\frac{1}{2}\text{I}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{I}^-$   $E_2^0 = 0.53\text{V}$  et  $E_2 = E_2^0 + 0.06 * \log \frac{[\text{I}_2]^{1/2}}{[\text{I}^-]}$

à l'équilibre  $E_1 = E_2 = 0.77 + 0.06 * \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0.53 + 0.06 * \log \frac{[\text{I}_2]^{1/2}}{[\text{I}^-]}$

$0.06 * \left\{ \log \frac{[\text{I}_2]^{1/2}}{[\text{I}^-]} - \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right\} = 0.06 * \log \frac{[\text{Fe}^{2+}] * [\text{I}_2]^{1/2}}{[\text{Fe}^{3+}] * [\text{I}^-]} = 0.06 \log K_1 = 0.24$

pour faire apparaître  $K_1$

d'où  $K_1 = 10^{0.24/0.06}$  et  $K_1 = 10^4$

Les ions ferriques oxydent les ions iodures

2. Les ions iodures peuvent-ils être oxydés par les ions ferricyanures ? (On calculera la constante d'équilibre).

Couples redox concernés :  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$   $E_3^0 = ?$  et  $E_3 = E_3^0 + 0.06 * \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$  {1}

$\frac{1}{2}\text{I}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{I}^-$   $E_2^0 = 0.53\text{V}$  et  $E_2 = E_2^0 + 0.06 * \log \frac{[\text{I}_2]^{1/2}}{[\text{I}^-]}$  {2}

Complexes concernés : ferrocyanure  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$   $K_{D_1} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] * [\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} = 10^{-24}$  {3}

ferricyanure  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$   $K_{D_2} = \frac{[\text{Fe}^{3+}] * [\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]} = 10^{-31}$  {4}

de {3,4} on tire :  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = \frac{[\text{Fe}^{2+}] * [\text{CN}^-]^6}{K_{D_1}}$  et  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = \frac{[\text{Fe}^{3+}] * [\text{CN}^-]^6}{K_{D_2}}$

on reporte dans {1}  $E_3 = E_3^0 + 0.06 * \log \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]} = E_3^0 + 0.06 * \log \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}] * [\text{CN}^-]^6}{K_{D_2}} \middle/ \frac{[\text{Fe}^{2+}] * [\text{CN}^-]^6}{K_{D_1}} \right)$

d'où, après simplification  $E_3 = E_3^0 + 0.06 * \log \left( \frac{K_{D_1} * [\text{Fe}^{3+}]}{K_{D_2} * [\text{Fe}^{2+}]} \right) = E_3^0 + 0.06 * \log \frac{K_{D_1}}{K_{D_2}} + 0.06 * \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$

on peut identifier  $E_3 \equiv E_1$  alors  $E_3^0 + 0.06 * \log \frac{K_{D_1}}{K_{D_2}} + 0.06 * \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0.77 + 0.06 * \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$   
 $E_3^0 + 0.06 * \log \frac{K_{D_1}}{K_{D_2}} = 0.77$ , on obtient le potentiel normal ferricyanure/ferrocyanure:  $E_3^0 = 0.35V$

Réaction possible:  $Fe(CN)_6^{3-} + I^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-} + \frac{1}{2}I_2$  avec  $K_2 = \frac{[Fe(CN)_6^{4-}] * [I_2]^{1/2}}{[Fe(CN)_6^{3-}] * [I^-]}$   
 Les couples concernés ont les potentiels suivants :  $E_3 = 0.35 + 0.06 * \log \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$   
 $E_1 = 0.53 + 0.06 * \log \frac{[I_2]^{1/2}}{[I^-]}$   
 on écrit la condition d'équilibre  $E_1 = E_3$   
 on arrive à  $\log K_2 = (0.35 - 0.53) / 0.06 = -3$  et  $K_2 = 10^{-3}$

La valeur de la constante d'équilibre montre que la réaction d'oxydation ne va pas se faire ; d'ailleurs les valeurs des potentiels normaux le prévoyaient : le couple ferricyanure/ferrocyanure a un potentiel normal inférieur (0.35V) au potentiel normal du couple iode/iodure (0.53V), il ne peut donc l'oxyder.

3. Soit une solution 0.1M en iodure et 0.1M en ferricyanure, on ajoute, sans variation de volume, 0.3mole de chlorure de zinc ( $ZnCl_2$ ), le ferrocyanure de zinc précipite. Que s'est-il passé ?

Réaction possible:  $2Fe(CN)_6^{3-} + 4Zn^{2+} + 2I^- \rightleftharpoons 2Zn_2Fe(CN)_6 \downarrow + I_2$  avec  $K_3 = \left( \frac{[Zn_2Fe(CN)_6] \downarrow * [I_2]}{[Fe(CN)_6^{3-}]^2 * [Zn^{2+}]^4 * [I^-]^2} \right)$   
 mais  $[Zn_2Fe(CN)_6] = 1$  et  $K_S = [Fe(CN)_6^{4-}] * [Zn^{2+}]^2$  d'où:  $[Zn_2Fe(CN)_6] \downarrow = \frac{[Fe(CN)_6^{4-}] * [Zn^{2+}]^2}{K_S}$   
 donc  $K_3 = \left( \left( \frac{[Fe(CN)_6^{4-}] * [Zn^{2+}]^2}{K_S} \right)^2 * \frac{1}{[Fe(CN)_6^{3-}]^2 * [Zn^{2+}]^4} * \frac{[I_2]}{[I^-]^2} \right) = \left( \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]^2 * [I_2]}{K_S^2 * [Fe(CN)_6^{3-}]^2 * [I^-]^2} \right)$   
 $K_3 = \left( \frac{K_2}{K_S} \right)^2$  d'où  $K_3 = 10^{25.6}$

Dans ces conditions, l'oxydation des iodures est totale et le fer est précipité en ferrocyanure de zinc  $Zn_2Fe(CN)_6$ .