

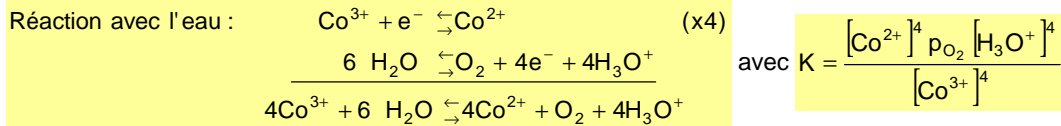
## Les complexes et l'oxydo-réduction

1) Les ions  $\text{Co}^{3+}$  peuvent-ils exister dans l'eau ?

On donne  $E^\circ(\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}) = 1,82 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$ .

Ecrire la réaction avec l'eau et calculer la constante d'équilibre.

$E^\circ(\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}) > E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$  donc les ions  $\text{Co}^{3+}$  oxydent l'eau.



A l'équilibre les potentiels des deux couples sont égaux :  $E_1 = E_2$  avec :

$$E_1 = E_1^0 + 0,06 \log \left[ \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]} \right] \quad \text{et} \quad E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{4} \log([\text{H}_3\text{O}^+]^4 \cdot p_{\text{O}_2})$$

$$E_1^0 + 0,06 \log \left[ \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]} \right] = E_2^0 + \frac{0,06}{4} \log([\text{H}_3\text{O}^+]^4 \cdot p_{\text{O}_2})$$

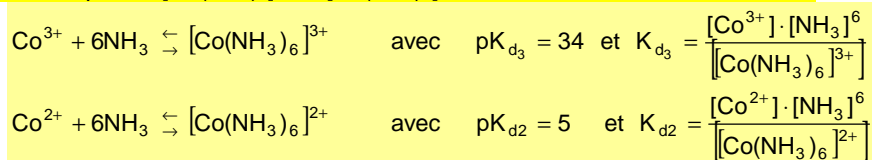
$$(E_1^0 - E_2^0) = \frac{0,06}{4} \log([\text{H}_3\text{O}^+]^4 \cdot p_{\text{O}_2}) - 0,06 \log \left[ \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]} \right] = \frac{0,06}{4} \left[ (\log([\text{H}_3\text{O}^+]^4 \cdot p_{\text{O}_2}) - \log \left[ \frac{[\text{Co}^{3+}]^4}{[\text{Co}^{2+}]^4} \right]) \right] = \frac{0,06}{4} \log K$$

et  $\log K = 4 \frac{(E_1^0 - E_2^0)}{0,06}$  d'où  $K = 2,15 \cdot 10^{39}$

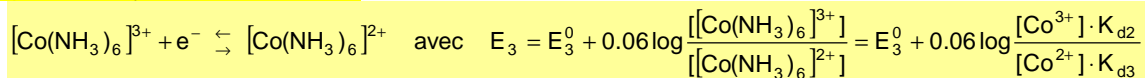
2) Les ions du cobalt forment avec l'ammoniac en solution aqueuse deux complexes hexacoordinés stables :  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ( $\text{pKd}_3 = 34$ ) et  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  ( $\text{pKd}_2 = 5$ ). Le degré III du cobalt est-il stable en milieu ammoniacal ?

Donnée : on prendra  $\frac{RT}{F} \ln = 0,06 \log$

En milieu ammoniacal les complexes  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  et  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  se forment suivant les réactions :



La demi-équation d'oxydo-réduction s'écrit :



Dans un système rédox, à l'équilibre, tous les couples Ox/Red présents ont même valeur de leur potentiel. Donc  $E_1 = E_3$

$$E_3^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Co}^{3+}] \cdot K_{d2}}{[\text{Co}^{2+}] \cdot K_{d3}} = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]}$$

il vient :  $E_3^0 = E_1^0 - 0,06 \log \frac{K_{d2}}{K_{d3}} = 0,109 \text{ V}$

Le cobalt au degré III (complexé) est donc stable en milieu ammoniacal (il n'est plus oxydé).