

Quelques réactions d'oxydoréduction

par A. DURUPTHY,

Lycée Jean-Perrin, Marseille

et O. DURUPTHY,

Lycée Dumont-d'Urville, Toulon.

Les programmes des classes de Première S permettent une étude expérimentale intéressante des phénomènes d'oxydo-réduction.

Après une première approche qualitative permettant d'introduire les notions d'oxydant, de réducteur, de couple rédox, de réaction d'oxydoréduction, des mesures de force électromotrice permettent une approche plus quantitative conduisant au potentiel rédox des couples.

Il est alors possible de prévoir l'évolution d'un système et d'en déduire les réactions chimiques possibles.

Cependant, il arrive que les résultats observés ne soient pas ceux attendus. D'autres phénomènes sont alors à prendre en compte : pH de la solution, apparition de précipités, formation de complexes, réactions compétitives,...

Nous nous proposons dans cet article de décrire et d'interpréter quelques réactions illustrant l'influence de ces différents facteurs.

Les notions théoriques et les calculs que nous allons utiliser ont déjà fait l'objet d'excellents articles dans le B.U.P. ; signalons entre autres :

— A.-M. BERNARD, B.U.P. n° 513,

— A. CAMUS, B.U.P. n° 567,

— S. PACE, B.U.P. n° 567.

1. INFLUENCE DE LA PRECIPITATION.

1.1. Précipitation d'iodure de cuivre (I) Cul.

1.1.1. MANIPULATION.

A 2 ml d'une solution de sulfate de cuivre 10^{-1} mol.l⁻¹ ajoutons quelques gouttes de solution d'iodure de potassium

10^{-1} mol.l $^{-1}$. Un précipité apparaît, la solution prenant une couleur « café au lait ». Par addition de 0,5 ml de benzène, extraire l'iode qui s'est formé.

1.1.2. INTERPRÉTATION.

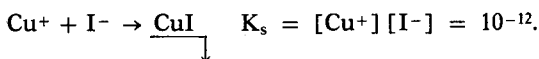
Les tables donnent [1] :

$$E^{\circ} \text{ Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+} = 0,17 \text{ V}$$

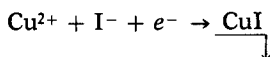
$$E^{\circ} \text{ Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ V}$$

$$E^{\circ} \text{ I}_2(\text{s})/\text{I}^{-} = 0,54 \text{ V}.$$

À la lecture de ces seules données, aucune réaction ne semble possible entre Cu^{2+} et I^{-} ; en fait, en présence d'iodure, les ions Cu^{+} précipitent :



Le couple à considérer pour le cuivre est alors $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$:



dont on peut déterminer le potentiel standard $E^{\circ} \text{ Cu}^{2+}/\text{CuI}$ à l'aide de $E^{\circ} \text{ Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ et $K_s \text{ CuI}$ [2] :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

soit :

$$E = 0,17 + 0,06 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{+}]}$$

$$E = 0,17 + 0,06 \text{ p}K_s + 0,06 \log [\text{Cu}^{2+}][\text{I}^{-}]$$

$$E = 0,89 + 0,06 \log [\text{Cu}^{2+}][\text{I}^{-}]$$

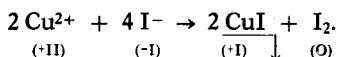
soit enfin :

$$E = E^{\circ} \text{ Cu}^{2+}/\text{CuI} + 0,06 \log [\text{Cu}^{2+}][\text{I}^{-}]$$

avec :

$$E^{\circ} \text{ Cu}^{2+}/\text{CuI} = 0,89 \text{ V}.$$

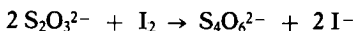
La réaction observée correspond donc à l'oxydation des ions I^{-} par les ions Cu^{2+} , oxydation rendue possible par l'apparition de l'iodure de cuivre (I) :



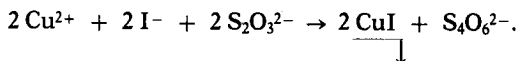
La coloration café au lait est due à la superposition de la couleur brune due à l'iode et de la couleur blanche de CuI .

1.1.3. REMARQUE.

Cette réaction permet le dosage des ions Cu^{2+} , l'iode formé étant réduit par le thiosulfate :



soit globalement :



Dans un bécher, mettre 10 ml de solution de Cu^{2+} à doser, de l'iodure de potassium en quantité suffisante (*) et éventuellement de l'empois d'amidon ou du thiodène, ajouter alors à la burette le thiosulfate de concentration c connue, jusqu'au virage au blanc.

(*) : à la fin du dosage, on s'assurera que l'iodure a bien été introduit en quantité suffisante : l'ajout d'un peu d'iodure dans le bécher ne doit pas provoquer le retour de la coloration brune (ou bleue). Soit V ml le volume de thiosulfate versé à l'équivalence alors :

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{V \cdot c}{10}.$$

Attention :

Lorsque l'empois d'amidon est utilisé pour tester la disparition d'iode, il ne faut pas l'introduire dès le début car il peut se former un précipité entraînant de l'iode qui réagit alors plus lentement et risque d'échapper au dosage ; on attendra que la couleur brune soit bien atténuée pour introduire l'indicateur.

1.2. Dismutation de l'iode par précipitation de composés de l'argent.**1.2.1. MANIPULATION.**

A 1 ml d'eau d'iode (iode dissous dans l'eau), ajouter quelques gouttes de nitrate d'argent, un précipité jaunâtre d'iodure et d'iodate d'argent se forme.

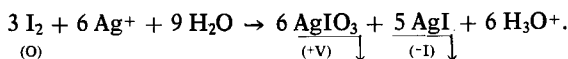
1.2.2. INTERPRÉTATION.

En considérant $E^\circ \text{IO}_3^-/\text{I}_2 = 1,19 \text{ V}$ et $E^\circ \text{I}_2/\text{I}^- = 0,54 \text{ V}$, la dismutation de l'iode en ion iodure et ion iodate est impossible, tout au moins pour un pH inférieur à 9 [2]. Comme précédemment, l'apparition de précipités conduit à un « déplacement » de potentiels rendant alors possible la dismutation de l'iode, en effet [2] :

$$E^\circ \text{AgIO}_3/\text{I}_2 = 1,19 \text{ V}$$

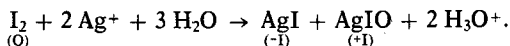
$$E^\circ \text{I}_2/\text{AgI} = 1,5 \text{ V}$$

d'où l'équation :



1.2.3. REMARQUES.

* Certains auteurs [3] signalent qu'il peut se former l'hypoiodite d'argent AgIO suivant :



* On peut aussi faire cette manipulation en ajoutant un peu d'amidon à 1 ml de solution iodo-iodurée (iode dissous dans une solution d'iodure de potassium), puis quelques gouttes de nitrate d'argent, la coloration due à l'iode disparaît.

1.3. Dismutation de l'ion thiosulfate par précipitation de composés de l'argent.

1.3.1. MANIPULATION.

Dans un tube très propre, mettre 0,5 ml de nitrate d'argent 10^{-1} mol.l⁻¹ et ajouter goutte à goutte du thiosulfate de sodium 10^{-1} mol.l⁻¹. Il se forme tout d'abord un précipité blanc de thiosulfate d'argent puis celui-ci devient jaune, orangé, brun puis noir ; en même temps, on observe souvent sur les parois la formation d'un miroir d'argent. La réaction est lente, on peut tiédir pour l'accélérer.

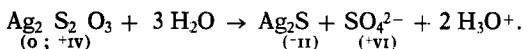
1.3.2. INTERPRÉTATION.

On a tout d'abord précipitation :



puis il se produit plusieurs réactions d'oxydoréduction, entre autres :

* « dismutation » de Ag₂S₂O₃ :



Les solutions habituelles de thiosulfate sont stables, la « dismutation » de S₂O₃²⁻ en S²⁻ et SO₄²⁻ étant négligeable ; en effet :

$$E^\circ \text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}^{2-} = -0,006 \text{ V}$$

$$E^\circ \text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 0,29 \text{ V}.$$

L'apparition de précipité la rend possible, on a en effet dans ces conditions :

$$E^{\circ} \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{AgS} = 0,62 \text{ V}$$

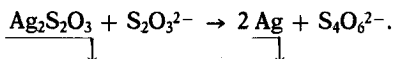
$$E^{\circ} \text{SO}_4^{2-}/\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,39 \text{ V} ;$$

* formation d'argent :

Elle est due à la réduction de $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ par $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, en effet :

$$E^{\circ} \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Ag} = 0,41 \text{ V}$$

$$E^{\circ} \text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 0,09 \text{ V}$$



1.3.3. REMARQUES.

* Dans l'ion thiosulfate, les atomes de soufre ne sont pas équi-

valents (*) comme l'indique la structure $\left[\begin{array}{cc} \text{O} & \text{O} \\ \parallel & \diagup \\ & \text{S} \\ \parallel & \diagdown \\ \text{O} & \text{S} \end{array} \right]^{2-}$, aussi les

nombre d'oxydation ne sont pas identiques, l'atome central ayant un nombre d'oxydation de + IV, l'autre de - O.

* Nous n'avons pas tenu compte dans les calculs de la formation de Ag_2SO_4 , celle-ci est peu probable : $K_{s\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 10^{-4,8}$ alors que $K_{s\text{AgS}} = 10^{-49,2}$.

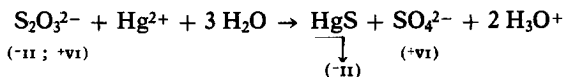
* Les ions $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et Ag^+ peuvent conduire à des complexes très importants en photographie ; citons entre autres [4] [5] :

$$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^- \quad K_f = 10^{8,8}$$

$$\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{4-} \quad K_f = 10^{14,2}$$

aussi le précipité de $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ne se voit-il bien que si les ions Ag^+ sont en excès.

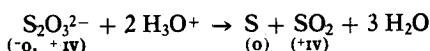
* Une réaction analogue de dismutation des ions $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ se produit en présence d'ions mercure (II) Hg^{2+} : à 1 ml de thio-sulfate de sodium $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$, ajouter quelques gouttes de nitrate de mercure (II), un précipité noir de sulfure de mercure (II) HgS apparaît ; si on prélève un peu de la phase aqueuse, une addition de chlorure de baryum conduit à un précipité de BaSO_4 confirmant la dismutation :



devenue possible car $E^{\circ} \text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{HgS} = 0,38 \text{ V}$.

(*) N.D.L.R. : Voir à ce sujet l'article de M. BERNARD, B.U.P. n° 654.

* Les ions $S_2O_3^{2-}$ se « dismutent » en milieu acide :



mais la réaction est lente [6].

2. INFLUENCE DE LA COMPLEXATION.

2.1. Obtention de la « liqueur » de Schweitzer.

2.1.1. MANIPULATION.

Dans un entonnoir, placer quelques tournures de cuivre, adapter l'entonnoir sur un erlenmeyer (fig. 1), verser sur le cuivre environ 20 ml d'ammoniaque concentrée, récupérer le filtrat et le reverser sur le cuivre, renouveler plusieurs fois l'opération, la solution bleuit progressivement par formation du complexe $Cu(NH_3)_4^{2+}$.

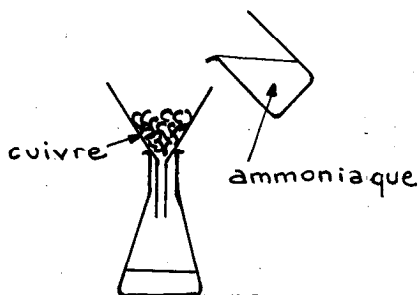


Fig. 1

Cette manipulation peut être faite en comparant l'action de l'oxygène en présence d'ammoniac ou non. Associer en série deux flacons, l'un contenant de la tournure de cuivre dans l'eau et l'autre dans une solution d'ammoniaque concentrée et réaliser le montage suivant (fig. 2) :

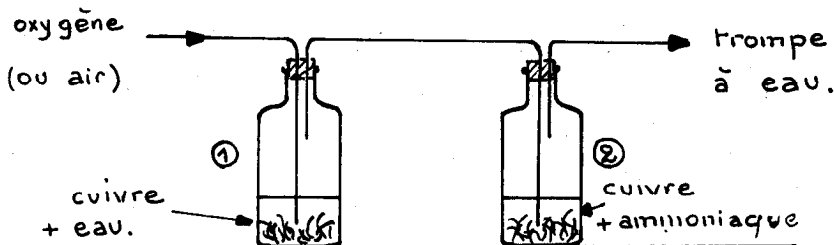


Fig. 2

Si on ne dispose pas de bouteille d'oxygène, on peut utiliser l'air, en branchant à la sortie de 2 une trompe à eau (avec un flacon de sécurité).

Au bout de quelques minutes, on constate :

- l'absence de modification apparente du contenu du flacon 1,
- que la solution du flacon 2 bleuit progressivement, le cuivre métal gardant sa teinte brillante.

2.1.2. INTERPRÉTATION [7].

Dans le flacon 1, les couples rédox à considérer sont Cu^{2+}/Cu ; $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$; $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$; $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ avec :

$$E^\circ \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0,34 \text{ V} \quad E^\circ \text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu} = 0,06 \text{ V à pH} = 7$$

$$E \text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2 = -0,06 \text{ pH} = -0,42 \text{ V à pH} = 7$$

$$E \text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 1,23 - 0,06 \text{ pH} = 0,81 \text{ V à pH} = 7.$$

D'un point de vue thermodynamique, l'oxydation du cuivre Cu par l'oxygène dissous dans l'eau est possible ; en fait, celle-ci ne se produit pratiquement pas car la pellicule d'oxyde de cuivre (I) Cu_2O qui se forme a une cinétique de croissance très lente [8]. Cette pellicule protège le métal d'une attaque plus poussée : il y a passivation.

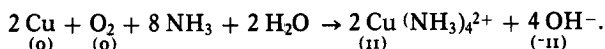
Dans le flacon 2, la présence d'ammoniac nous amène à considérer les couples $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}$; $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$; $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ avec :

$$E^\circ \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu} = -0,05 \text{ V}.$$

L'apparition de l'ion tétramminecuivre (II) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ a une double conséquence :

- l'abaissement du potentiel du couple $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}$,
- la non formation de la couche protectrice de Cu_2O , l'ion complexe se formant rapidement et passant en solution.

La réaction observée se traduisant par, dans ce cas :



2.1.3. REMARQUE.

L'ion $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ n'est pas le seul ion complexe à apparaître, mais c'est celui qui se forme de façon prépondérante [7], en milieu ammoniacal concentré.

2.2. Complexation et réduction du fer (III).

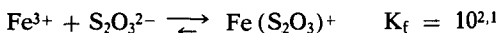
2.2.1. MANIPULATION.

A 0,5 ml de solution de chlorure de fer(III) $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$, ajouter goutte à goutte du thiosulfate de sodium $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$, la

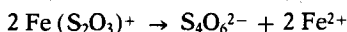
solution prend une teinte violette puis devient progressivement incolore. Ajouter alors une ou deux gouttes de soude, un précipité vert de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ se forme.

2.2.2. INTERPRÉTATION.

Il se forme tout d'abord un complexe violet :



qui est ensuite réduit par le thiosulfate :



en effet :

$$E^\circ \text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)^+/\text{Fe}^{2+} = 0,64 \text{ V}$$

$$E^\circ \text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)^+ = 0,21 \text{ V}.$$

L'évolution des couleurs observées provient du fait qu'ici, la complexation est une réaction plus rapide que l'oxydoréduction.

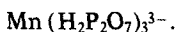
2.3. Complexation et oxydoréduction du manganèse (II).

2.3.1. MANIPULATION [3].

A 1 ml de chlorure de manganèse $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, ajouter 5 ml d'acide orthophosphorique H_3PO_4 « pur », puis goutte à goutte du dichromate de potassium $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$; la solution prend une coloration violet-rouge.

2.3.2. INTERPRÉTATION.

La couleur observée est due à la formation d'un complexe de Mn (III) :



En l'absence d'acide orthophosphorique, il n'y a pas oxydation de Mn^{2+} en Mn^{3+} par $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; en effet :

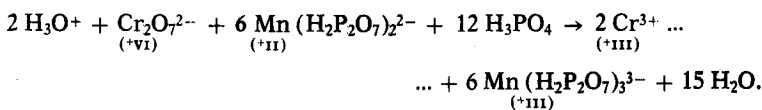
$$E^\circ \text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+} = 1,49 \text{ V}$$

$$E^\circ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} = 1,33 \text{ V}.$$

L'apparition de complexes rend possible le passage de Mn (II) à Mn (III), en effet [1] :

$$E^\circ \text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_3^{3-}/\text{Mn}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2^{2-} = 1,15 \text{ V}$$

d'où l'équation possible :



2.4. Etude du couple Fe (III)/Fe (II).

2.4.1. MANIPULATIONS.

* en milieu non ou peu complexant :

Dans un tube à essai, mettre 1 ml d'acide chlorhydrique 1 mol.l^{-1} et 1 ml d'iodure de potassium $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, ajouter alors quelques gouttes de fer(III) $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ et agiter. La solution prend une couleur brune due à l'iode ; extraire celui-ci avec du benzène et tester la présence d'ions Fe^{2+} soit en ajoutant quelques gouttes d'orthophénantroline (formation d'un complexe rouge), soit en faisant précipiter $\text{Fe}(\text{OH})_2$ par addition de soude, Fe^{3+} étant introduit en défaut.

* en milieu complexant :

Pour que les résultats de l'expérience soient nets, il est souhaitable de prévoir des tubes témoins : prendre trois tubes à essai 1, 2, 3 et verser dans chacun 5 ml d'acide orthophosphorique 1 mol.l^{-1} , puis, ajouter :

- une spatule de sel de Mohr $\text{FeSO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 6 \text{H}_2\text{O}$ aux tubes 1 et 2,
- une paillette d'iode aux tubes 2 et 3 (fig. 3).

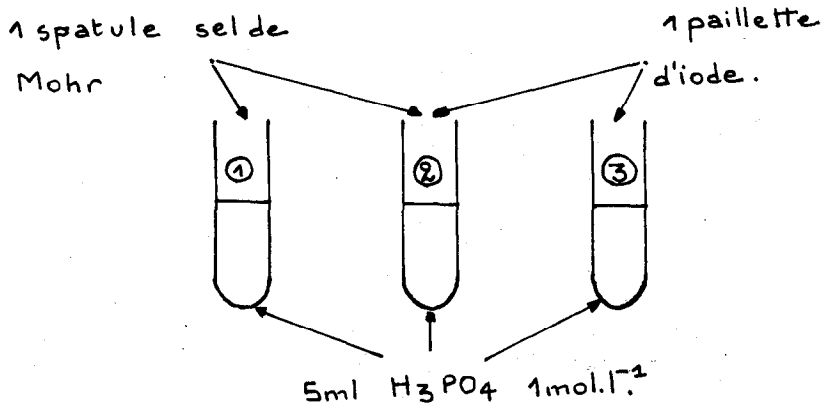


Fig. 3

Bien agiter les 3 tubes pendant 5 minutes dans un bain-marie bouillant, puis laisser refroidir, diviser alors la solution du tube 2 en deux tubes 2' et 2''.

Aux tubes 1 et 2', ajouter quelques gouttes de thiocyanate de potassium K^+SCN^- : le tube 2' prend une couleur rouge sang par

formation d'un complexe de fer (III) : $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$, le tube 1 est sans évolution (la légère couleur rose qui peut éventuellement apparaître est due aux traces de Fe^{3+} présent généralement dans le sel de Mohr).

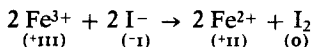
Aux tubes 2" et 3, ajouter du nitrate de mercure II : dans le tube 3, il ne se passe rien, dans le tube 2", un précipité rose de HgI_2 apparaît caractérisant la formation des ions iodures I^- ; si I^- est en excès, il se forme l'ion complexe HgI_4^{2-} incolore, d'où la nécessité de verser suffisamment de Hg^{2+} pour observer le précipité.

Les ions iodures peuvent aussi être mis en évidence par addition de nitrate de plomb, il se forme alors un précipité jaune de PbI_2 que peut éventuellement masquer un précipité de sulfate de plomb.

Ces tests permettent de conclure que l'acide orthophosphorique n'intervient que comme agent de complexation et que, d'autre part, dans le tube réactionnel 2 il s'est formé du fer (III) et des ions iodures I^- .

2.4.2. INTERPRÉTATION [9].

Dans la première manipulation, les ions Fe^{3+} oxydent les ions I^- :



comme le laissent prévoir les tables :

$$E^\circ \text{I}_2(\text{s})/\text{I}^- = 0,54 \text{ V}$$

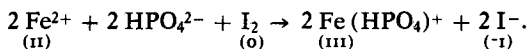
$$E^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,732 \text{ V}$$

en milieu acide chlorhydrique 1 mol.l⁻¹.

Dans la deuxième manipulation, c'est l'inverse qui se produit : l'iode oxyde les ions Fe^{2+} ; cela est rendu possible par la formation de complexes du fer (III), entre autres $\text{Fe}(\text{HPO}_4)^+$ de constante de formation $K_f = 10^{9,75}$. Ceci a pour effet d'abaisser le potentiel standard du couple $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ et de le rendre inférieur à 0,54 V.

$$E^\circ \text{Fe}(\text{HPO}_4)^+/\text{Fe}^{2+} = 0,438 \text{ V.}$$

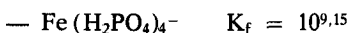
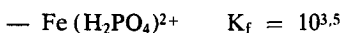
On a alors :



2.4.3. REMARQUES.

Fe^{2+} ne donne pas de complexes stables avec H_3PO_4 ou ses ions dérivés,

Fe^{3+} peut donner d'autres complexes en milieu acide orthophosphorique [4] :



un calcul fait en tenant compte de la seule formation de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4^-$ donne $E^\circ \text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4^-/\text{Fe}^{2+} = 0,23 \text{ V}$ et conduit à la même interprétation pour la réaction.

3. INFLUENCE DU pH.

3.1. Etude du couple $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ en fonction du pH.

3.1.1. MANIPULATIONS.

A 0,5 ml de chlorure de fer (III) $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, ajouter 1 ml d'iodure de potassium ; agiter, la solution brunit. Ajouter alors 0,5 ml de benzène ; agiter en vue d'extraire l'iode qui s'est formé. Après séparation de la phase aqueuse, tester celle-ci par de la soude, il se forme un précipité vert de $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

A l'aide de solutions décimolaires d'acide éthanoïque et d'éthanoate de sodium, préparer une solution de $\text{pH} \simeq 5,5$ (celui-ci doit nécessairement être compris entre 3 et 6,5).

Mettre 2 ml de cette solution dans un tube à essai, ajouter une ou deux spatules de sel de Mohr $\text{FeSO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 6 \text{ H}_2\text{O}$, bien agiter pour dissoudre, ajouter alors quelques cristaux d'iode et agiter vigoureusement ; un précipité brun apparaît, c'est de l'hydroxyde de fer(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$; filtrer, conserver le filtrat et le tester avec du nitrate de mercure(II), un précipité rose de HgI_2 apparaît.

3.1.2. INTERPRÉTATION.

De nombreux ouvrages donnent le diagramme $E = f(\text{pH})$ du fer [2], [7], [9], [10],... Le tracé pour $[\text{Fe}_{\text{solution}}] = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ est le suivant (fig. 4) :

les équations des frontières étant [2] (avec E en volts) :

$$1 : E = -0,47$$

$$6 : \text{pH} = 2$$

$$2 : E = -0,05 - 0,06 \text{ pH}$$

$$7 : \text{pH} = 7.$$

$$3 : E = 0,3 - 0,06 \text{ pH}$$

$$4 : E = 1,14 - 0,18 \text{ pH}$$

$$5 : E = 0,78$$

3.2. Réduction du permanganate en fonction du pH du milieu.

3.2.1. MANIPULATION.

A 1 ml d'iodeure de potassium $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, ajouter 1 ml d'acide sulfurique 1 mol.l^{-1} puis quelques gouttes de permanganate de potassium $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, une coloration brune apparaît. Ajouter 0,5 ml de benzène, agiter puis laisser décanter : l'iode formé s'extraît.

A 1 ml d'iodeure de potassium $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, ajouter 1 ml de soude concentrée puis quelques gouttes de permanganate de potassium $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. La solution prend une couleur verte.

3.2.2. INTERPRÉTATION.

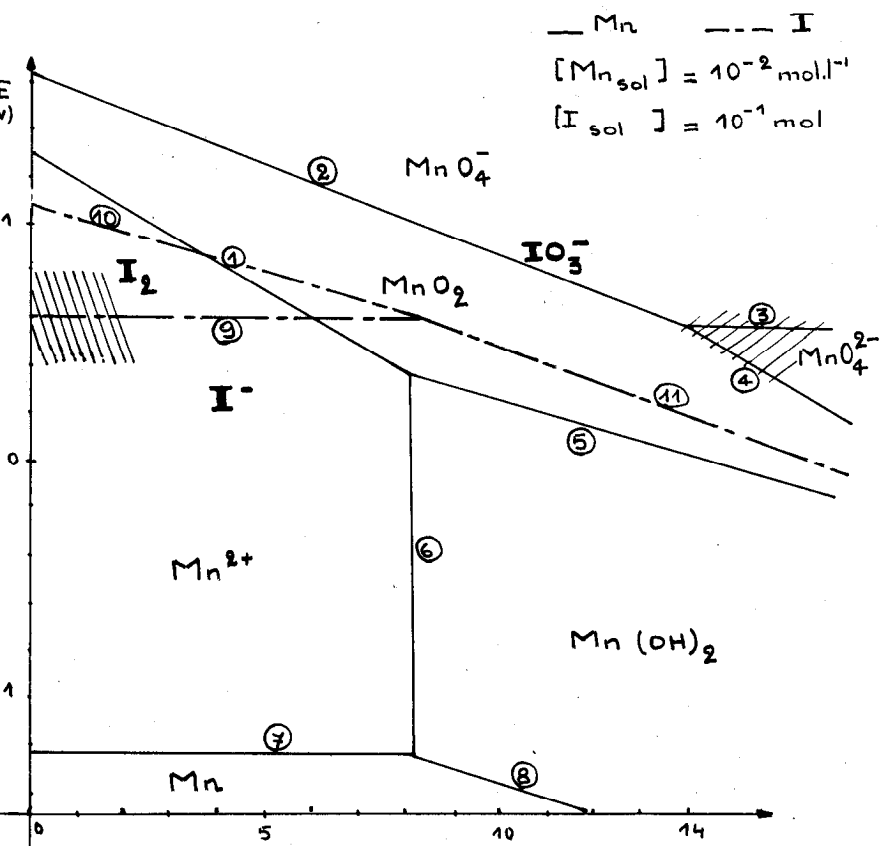
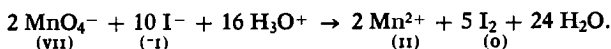


Fig. 5

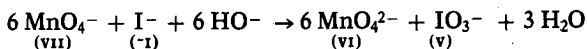
Comme page 1036, considérons les diagrammes $E = f(\text{pH})$ du manganèse et de l'iode et traçons-les sur le même graphe (fig. 5), les équations de frontière étant [10], avec E en volts :

- | | |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| 1 $E = 1,287 - 0,1182 \text{ pH}$ | 7 $E = -1,238$ |
| 2 $E = 1,653 - 0,0788 \text{ pH}$ | 8 $E = -0,727 - 0,0591 \text{ pH}$ |
| 3 $E = 0,564$ | 9 $E = 0,594$ |
| 4 $E = 2,198 - 0,1182 \text{ pH}$ | 10 $E = 1,085 - 0,0591 \text{ pH}$ |
| 5 $E = 0,805 - 0,059 \text{ pH}$ | 11 $E = 1,183 - 0,0709 \text{ pH}$ |
| 6 $\text{pH} = 8,14$ | |

Les zones hachurées sur le graphe schématisent approximativement les deux milieux réactionnels considérés, il apparaît donc qu'en milieu acide, les couples à envisager sont $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et I_2/I^- , d'où l'équation :



Par contre, en milieu fortement basique ($\text{pH} \approx 14$), ce sont les couples $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$ et IO_3^-/I^- qui interviennent :



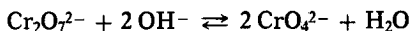
la couleur verte de la solution étant due aux ions manganates MnO_4^{2-} .

3.3. Interaction des couples Cr(VI)/Cr(III) et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$.

3.3.1. MANIPULATIONS.

a) TUBE 1 : A 1 ml d'acide sulfurique 1 mol.l⁻¹, ajouter 0,5 ml de dichromate de potassium, puis quelques gouttes d'eau oxygénée assez concentrée, la solution bleuit puis devient verte et un dégagement gazeux se produit.

b) TUBE 2 : A 1 ml de soude 2 mol.l⁻¹, ajouter 0,5 ml de dichromate de potassium, la solution jaunit par formation d'ion chromate CrO_4^{2-} :



ajouter alors quelques gouttes d'eau oxygénée assez concentrée, rien ne se passe.

c) Reprendre le TUBE 1 et ajouter de la soude concentrée goutte à goutte ; la solution initialement verte devient bleue, puis jaune.

d) Reprendre le TUBE 2 et ajouter de l'acide sulfurique concentré ; la solution initialement jaune, verdit, un dégagement gazeux se développant dans le tube.

3.3.2. INTERPRÉTATION.

L'étude des diagrammes $E = f(\text{pH})$ pour l'eau oxygénée et le chrome indique [10] :

— qu'en milieu acide, les couples à considérer sont $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ avec à $\text{pH} = 0$:

$$E^\circ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} = 1,33 \text{ V}$$

$$E^\circ \text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2 = 0,68 \text{ V} ;$$

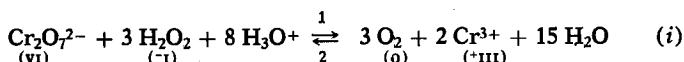
— qu'en milieu basique, les couples à considérer sont O_2/HO_2^- et $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3$ avec à $\text{pH} = 14$:

$$E \text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3 = -0,13 \text{ V}$$

$$E \text{O}_2/\text{HO}_2^- = -0,10 \text{ V} \quad \text{avec} \quad (\text{P}_{\text{O}_2} = 1/5 \text{ atm.}).$$

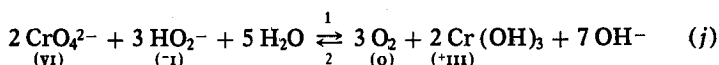
Les manipulations *a*, *b*, *c*, *d* s'interprètent alors aisément :

a) en milieu acide ($\text{pH} \simeq 0$), on a :



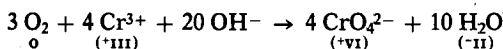
d'où les résultats observés ;

b) en milieu basique ($\text{pH} \simeq 14$), la réaction :



correspond à un équilibre, peu déplacé dans le sens 1, vu les potentiels rédox précédents ;

c) lorsqu'on rajoute de la soude, il s'effectue alors la réaction :



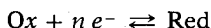
l'oxygène dissous en solution étant alors consommé ;

d) l'acidification du milieu rend possible la réaction en sens 1 de l'équation *i*.

3.3.3. REMARQUES.

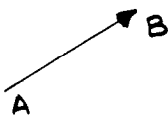
Les diagrammes de FROST [11] des espèces considérées, tracées en milieu acide et en milieu basique conduisent immédiatement aux résultats précédents.

Rappelons rapidement que, dans ces diagrammes, un couple rédox :



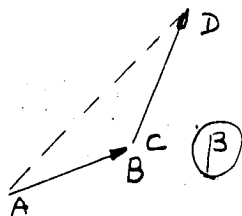
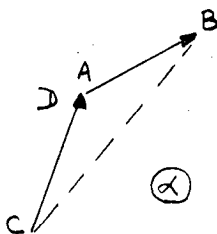
est représenté par le vecteur $\overrightarrow{\text{RedOx}}$ de coordonnées $\delta_{\text{ox}} - \delta_{\text{red}} = n$ en abscisse) et $\frac{-\Delta G^\circ}{\mathcal{F}} = n E^\circ$ donc de pente E° (en ordonnée).

Soient deux couples B/A et D/C tels que :

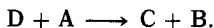


c'est-à-dire $E^\circ_{\text{D/C}} > E^\circ_{\text{B/A}}$.

Si on mélange D et A ou B et C, on a les représentations suivantes :



la réaction possible correspond à la représentation dans laquelle les réactifs se situent au-dessus du segment joignant les produits, soit ici le cas (a) et la réaction :



Ces diagrammes se rencontrent dans de nombreux ouvrages [9], [12], [13], [14]. GRAY et HAIGHT [12] les proposent d'ailleurs judicieusement sur papier calque, d'où leur emploi facile.

Pour les couples considérés (3.3.2.), on a les diagrammes suivants (fig. 6), ce qui confirme la possibilité de réactions en milieu acide et leur impossibilité en milieu basique.

Dans la réaction a), la solution, avant de devenir verte (Cr^{3+}), prend une teinte bleue. Celle-ci semble correspondre à la forma-

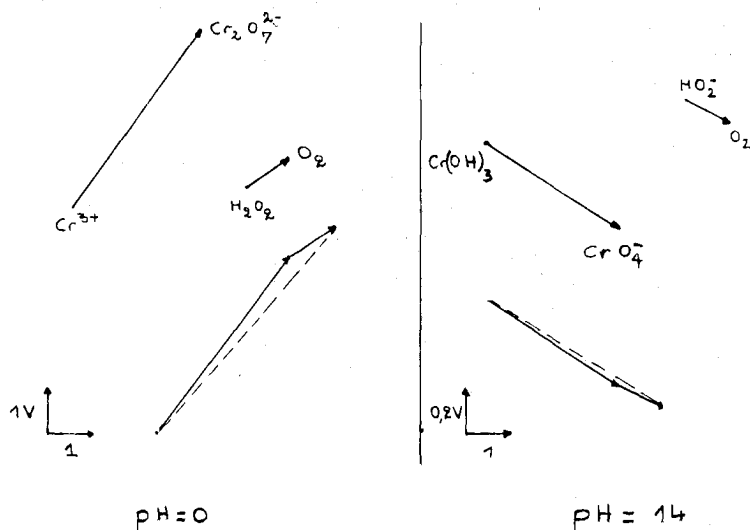
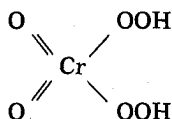
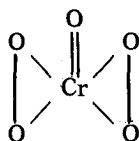


Fig. 6

tion intermédiaire de l'acide perchromique H_2CrO_6 de formule développée [5]:



ou du peroxyde de chrome CrO_5 [5], [14] pour lequel la structure proposée est :



ou du complexe peroxy $\text{CrO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [15]. Ces composés dans lesquels le chrome conserve un nombre d'oxydation + VI sont stables dans l'éther par suite de formation du complexe $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{CrO}_5$ [14].

L'introduction d'éther dans le milieu permet de les extraire : à 1 ml d'acide sulfurique 2 N, ajouter 0,5 ml de dichromate de potassium et 0,5 ml d'éthoxyéthane (éther éthylique) puis quelques gouttes d'eau oxygénée et agiter modérément; deux phases apparaissent : l'inférieure, aqueuse est verte (Cr^{3+}); la

supérieure, organique est bleue (complexe). Si on agite violemment la solution, la couleur bleue disparaît par destruction du complexe en milieu aqueux. Signalons enfin que D. BENSON [15] étudie le mécanisme de formation du complexe peroxy en milieu aqueux.

4. CONCLUSIONS.

Ces diverses manipulations montrent la complexité de l'étude de certaines réactions en solution mais illustrent aussi le fait que la prise en compte des différentes interactions possibles (réactions acido-basiques, précipitations, complexations,...) conduit à des interprétations très satisfaisantes. Cela signifie aussi que, si en classe de première on peut se contenter dans la plupart des cas de comparer des potentiels standards redox, il serait regrettable de passer totalement sous silence tous ces autres facteurs.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *Aide-mémoire chimie générale et minérale*. Tomes 1 et 2. Paris Dunod-Bordas 1978.
 - [2] Agnès CAMUS. — B.U.P. n° 567, p. 1155.
 - [3] G. CHARLOT. — *Chimie analytique générale I*. Paris Masson 1967.
 - [4] Y. LOURIÉ. — *Aide-mémoire de chimie analytique*. Moscou. Ed. Mir, 1975.
 - [5] V. ALEXEEV. — *Analyse qualitative*. Moscou. Ed. Mir, 1980.
 - [6] B.U.P. n° 589, p. 353.
 - [7] A. DUBOIS-SALMON. — *Chimie*, tome 3 : *Chimie des solutions*. Paris Masson 1977.
 - [8] J. OUDAR. — *La chimie des surfaces*. Paris P.U.F. 1973.
 - [9] M. GARRIC. — *Cours de chimie*. Tomes 1 et 2. Paris Dunod 1971.
 - [10] M. POURBAIX. — *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25° C*. Paris Gauthier-Villars 1963.
 - [11] S. PACE. — B.U.P. n° 567, p. 1217.
 - [12] H.-B. GRAY, G.-P. HAIGHT. — *Principes de chimie*. Paris Ediscience, Mac Graw Hill 1973.
 - [13] C.-S.-G. PHILIPS, R.-S.-P. WILLIAMS. — *Chimie minérale*, Tomes 1 et 2. Paris Dunod 1971.
 - [14] R.-B. HESLOP, P.-L. ROBINSON. — *Chimie inorganique*. Paris Flammarion 1973.
 - [15] D. BENSON. — *Introduction aux mécanismes des réactions inorganiques en solution*. Paris Masson 1972.
-