

Exercice 3 (Mines -Ponts , MP , 2003)**1. Généralités**

15. $Z(\text{Cd}) = 48$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10}$ ou $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10}$

Oxydation : perte d'électrons

Degrés d'oxydation privilégiés : ceux conduisant à une structure stable, c'est-à-dire des sous couches totalement remplies et dans le cas des métaux de transition sous couche d à moitié remplie

Cd : + II ou + VII (XII ne serait pas raisonnable !)

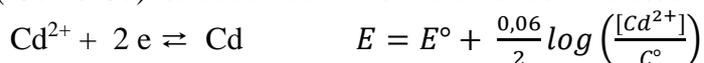
16. Hg est situé juste au dessous du cadmium dans la classification

Mercure	Cadmium
Hg^{2+} : do = + I Hg : do = 0 Hg^{2+} ; do = + II	Cd^{2+} : do = + I Cd : do = 0 Cd^{2+} ; do = + II
Formation de l'ion Hg_2^{2+} envisageable par médiamutation	Formation de l'ion Hg_2^{2+} envisageable par médiamutation
$2\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2e$ $2\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$ ----- $2\text{Hg} + 2\text{Hg}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Hg}_2^{2+}$	$2\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}_2^{2+} + 2e$ $2\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}_2^{2+}$ ----- $2\text{Cd} + 2\text{Cd}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Cd}_2^{2+}$
$0,06 \log K^\circ = 2 (E^\circ (\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) - E^\circ (\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}))$	$0,06 \log K^\circ = 2 (E^\circ (\text{Cd}_2^{2+}/\text{Cd}_2^{2+}) - E^\circ (\text{Cd}_2^{2+}/\text{Cd}))$
$\log K^\circ = 3,7$	$\log K^\circ = -13$

Pour le cadmium, la réaction est thermodynamiquement défavorisée

III2 – Diagramme E-pH

17. $E^\circ (\text{Cd}^{2+} / \text{Cd})$ se déduit de la frontière horizontale associée à $\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$



A la frontière $[\text{Cd}^{2+}] = C_{\text{travail}} = 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$

$$E = E^\circ + 0,03 \log (C_{\text{travail}} / c^\circ)$$

Sur le graphe $E = -0,46 \text{ V}$ **$E^\circ (\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}) = -0,40 \text{ V}$**

18. Le produit de solubilité et la constante de formation de HCdO_2^- sont des constantes thermodynamiques : elles se déduisent des frontières verticales

A pH = 8,1 $[\text{Cd}^{2+}] [\text{HO}^-]^2 = K_s$ et $[\text{Cd}^{2+}] = C_{\text{travail}}$ **$K_s = 10^{-2} (10^{-5,9})^2 = 10^{-13,8}$**

A pH = 11,3 $\text{Cd}(\text{OH})_2 + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{HCdO}_2^-$ $K^\circ = \frac{[\text{HCdO}_2^-]}{[\text{HO}^-]}$ et $[\text{HCdO}_2^-] = C_{\text{travail}}$ **$K^\circ = 10^{2,7-2} = 10^{0,7}$**
 $[\text{HO}^-] = 10^{-2,7}$

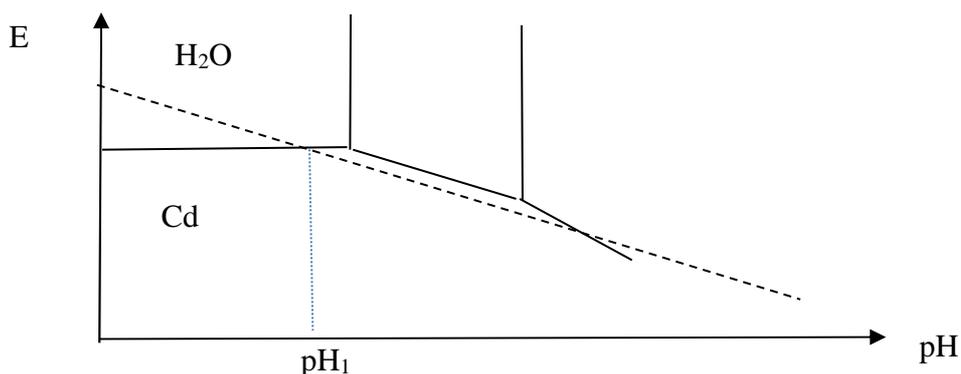
19. Couple redox $\text{Cd}(\text{OH})_2 / \text{Cd}$: $\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O}$

$$E = E^\circ - 0,06 \text{ pH}$$

$$\text{Et } E^\circ = E^\circ (\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}) - 0,03 \text{ p}K_s = -0,814$$

Equation de la frontière $E = -0,81 - 0,06 \text{ pH}$ V

20. Pour répondre à la question on ajoute la droite relative au couple $\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2$ d'équation $-0,06 \text{ pH}$



Pour $\text{pH} < \text{pH}_1$, les domaines de Cd et de H_2O sont disjoints : Cd est oxydé en Cd^{2+}

III3 Complexe cyanuré du cadmium

21. Expression de la fem $e = E_{\oplus} - E_{\ominus}$

► Détermination de la polarité de la pile

Pole \oplus : compartiment associé au potentiel le plus élevé

Pour les deux compartiments $E = E^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Cd}^{2+}]}{c^{\circ}} \right)$

⇒ le pôle positif correspond au compartiment pour lequel $[\text{Cd}^{2+}]$ a la valeur la plus élevée

Dans le compartiment 2, l'ajout d'ions cyanure va provoquer la complexation des ions Cd^{2+} , ce qui aura pour effet de diminuer leur concentration en solution.

⇒ le pôle positif correspond au compartiment 1

► Conclusion

$$e = E^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Cd}^{2+}]_1}{c^{\circ}} \right) - E^{\circ} - \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{Cd}^{2+}]_2}{c^{\circ}} \right) \text{ et } [\text{Cd}^{2+}]_1 = C$$

$$e = 0,03 \log \left(\frac{C}{[\text{Cd}^{2+}]_2} \right)$$

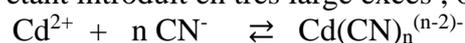
► Expression de $[\text{Cd}^{2+}]_2$

Après ajouts d'un volume V de la solution de cyanure :

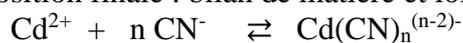
- Bilan des espèces introduites ou initialement présentes $[\text{Cd}^{2+}]_0 = C$, $[\text{CN}^-]_0 = C_{\text{CN}} V / V_{\text{total}}$

$V_{\text{total}} = V_0 + V$, hypothèse : dilution négligeable, soit $V \ll V_0$ et $V_{\text{total}} \approx V_0 = 1$ litre

- Réaction possible : CN^- étant introduit en très large excès, on considère la réaction de formation globale



- Détermination de la composition finale : bilan de matière et loi d'action des masses



$$C \quad C_{\text{CN}} V / V_0$$

$$C-x \quad C_{\text{CN}} V / V_0 - nx \quad x$$

L'avancement volumique x à l'équilibre est la solution de l'équation $K^{\circ} = \frac{x}{(C-x) \left(\frac{C_{\text{CN}} V}{V_0} - nx \right)^n} \dots\dots$

Hypothèse 1 : réaction quantitative : x se déduit du réactif limitant, $x \approx C$

Alors $[\text{Cd}(\text{CN})_n^{(2-n)-}] \approx C$ et $[\text{CN}^-] \approx \frac{C_{\text{CN}} V}{V_0} - nC$

Et à l'équilibre : $K^{\circ} = \frac{[Cd(CN)_n]_2}{[CN^-]^n [Cd^{2+}]_2} \approx \frac{C}{[CN^-]^n [Cd^{2+}]_2} \quad [Cd^{2+}]_2 = \frac{C}{K^{\circ} [CN^-]^n}$

$$e = 0,03 \log \left(\frac{C}{[Cd^{2+}]_2} \right) = 0,03 \log \left(\frac{C}{C} K^{\circ} [CN^-]^n \right)$$

$$e = 0,03 \log(K^{\circ}) + 0,03n \log([CN^-])$$

22. Le graphe donnant les variations de e en fonction de $\log([CN^-])$ doit être une droite : son coefficient directeur s'identifie à $0,03n$ et son ordonnée à l'origine s'identifie à $0,03 \log K^{\circ}$

23. tracé du graphe : nécessité de déterminer $[CN^-]$ dans le compartiment 2

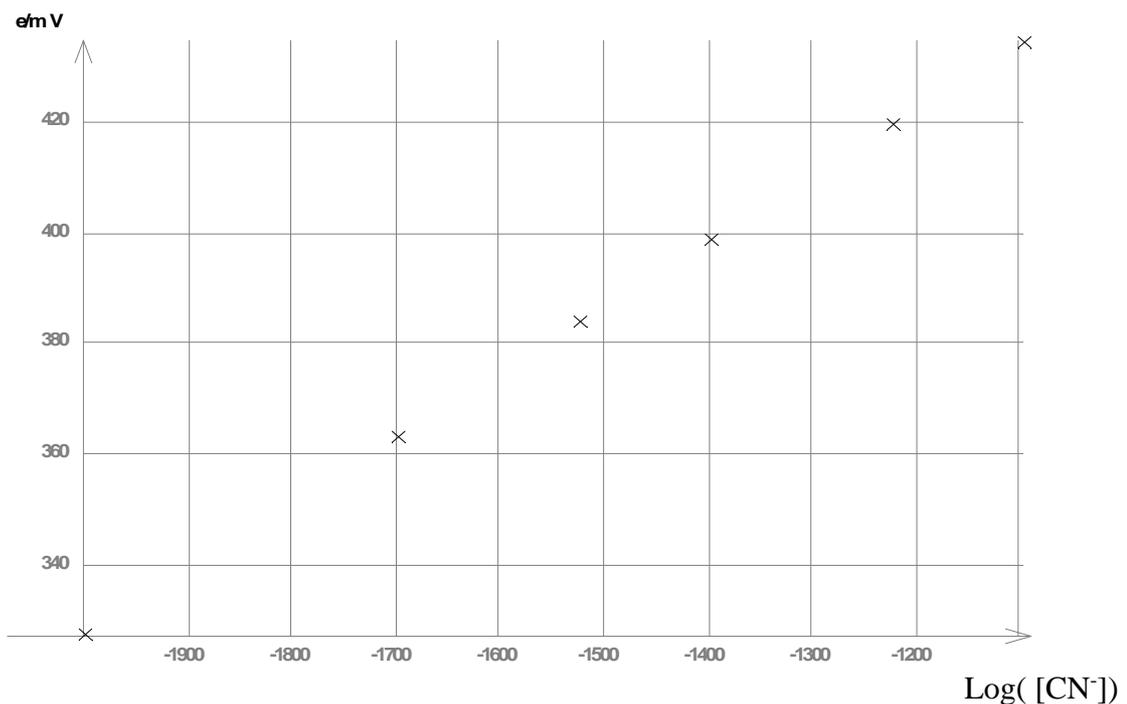
Conditions expérimentales : $C_{CN} = 5 \text{ molL}^{-1} \gg C = 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$,

pour $V = 1 \text{ mL}$ $[CN^-] \approx \frac{C_{CN}V}{V_0} - nC = 5 * 10^{-3} - n * 10^{-4} = (50 - n) * 10^{-4}$

$n < 50$

Hypothèse : $nC \ll \frac{C_{CN}V}{V_0}$ et alors $[CN^-] \approx \frac{C_{CN}V}{V_0}$

Représentation de e en fonction de $\log([CN^-])$



Modélisation : coefficient directeur = 119,6 mV , ordonnée à l'origine = 566 mV

$$n = 0,1196 / 0,03 = 3,98, \text{ soit } n = 4 \text{ et } \log K = 0,566 / 0,03 = 18,9$$

La valeur de K justifie a posteriori que la réaction de complexation est quantitative