



**THIERRY BRIERE**

<http://personnel.univ-reunion.fr/briere>

|  |  |
|--|--|
| <br> | <p>Cette page (et tous les documents qui y sont attachés) est mise à disposition sous un <a href="#">contrat Creative Commons</a></p> <p><b>Vous pouvez l'utiliser à des fins pédagogiques et NON COMMERCIALES, sous certaines réserves dont la citation obligatoire du nom de son auteur et l'adresse <a href="http://personnel.univ-reunion.fr/briere">http://personnel.univ-reunion.fr/briere</a> de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder. Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat...</b></p> |
|--|--|

**P.C.E.M - Physico-chimie des solutions -**  
**TEST 5 : Oxydoréduction**

**CORRIGE**

On prendra  $2,3 R T / F = 0,06$ .

On donne les potentiels de référence ( $E^0$ ) des couples d'oxydoréduction suivants :

Couple  $Fe^{3+}_{(aq)} / Fe^{2+}_{(aq)} : E^0 = + 0,75 V$

Couple  $Sn^{4+}_{(aq)} / Sn^{2+}_{(aq)} : E^0 = + 0,15 V$

Couple  $Fe^{2+}_{(aq)} / Fe_{(s)} : E^0 = - 0,45 V$

On mélange :

\* 50 mL d'une solution à  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  de chlorure de fer (III) ( $Fe^{3+} - 3 Cl^-$ )  
et

\* 50 mL d'une solution  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  de chlorure d'étain (II) ( $Sn^{2+} - 2 Cl^-$ ).

On obtient la solution (S)



1) Le logarithme décimal de la constante d'équilibre de la réaction qui se produit lors du mélange est :

Réponse A :  $\log K_R = + 15$

Réponse B :  $\log K_R = - 15$

Réponse C :  $\log K_R = + 20$

Réponse D :  $\log K_R = - 20$

Réponse E :  $\log K_R = - 35$

(1)  $\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 1 e^- = \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$  : Couple Oxydant

(2)  $\text{Sn}^{2+}_{(aq)} = \text{Sn}^{4+}_{(aq)} + 2 e^-$  : Couple Réducteur

Application de la formule :

$$\log K = n_1 n_2 (E^0_1 - E^0_2) / 0,06$$

$$\log K = 1 * 2 * (0,75 - 0,15) / 0,06 = 2 * 0,6 / 0,06 = 2 * 10 = 20$$

Réponse C :  $\log K_R = + 20$

Démonstration :

(1)  $\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + 1 e^- = \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$  : Couple Oxydant :  $\Delta_R G^0_1 = - F E^0_1$

(2)  $\text{Sn}^{2+}_{(aq)} = \text{Sn}^{4+}_{(aq)} + 2 e^-$  : Couple Réducteur :  $\Delta_R G^0_2 = 2 F E^0_2$

(3)  $2 \text{Fe}^{3+}_{(aq)} + \text{Sn}^{2+}_{(aq)} = 2 \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + \text{Sn}^{4+}_{(aq)}$  : Réaction :  $\Delta_R G^0_3 = - RT \ln K$

$$(3) = 2*(1) + (2)$$

$$\Delta_R G^0_3 = 2 \Delta_R G^0_1 + \Delta_R G^0_2$$

$$- RT \ln K = - 2 F E^0_1 + 2 F E^0_2 = 2 F * (E^0_2 - E^0_1)$$

$$- 2,3 RT \log K = 2 F * (E^0_2 - E^0_1)$$

$$- 2,3 RT / F \log K = 2 * (E^0_2 - E^0_1)$$

$$-0,06 \log K = 2 * (E^0_2 - E^0_1)$$

$$0,06 \log K = 2 * (E^0_1 - E^0_2)$$

$$\log K = 2 * (E^0_1 - E^0_2) / 0,06$$

2) Le potentiel de Nernst de la solution (S) obtenue est de :

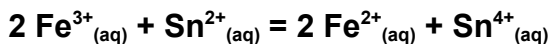
Réponse A :  $E = 0,15 \text{ V}$

Réponse B :  $E = 0,26 \text{ V}$

Réponse C :  $E = 0,35 \text{ V}$

Réponse D :  $E = 0,48 \text{ V}$

Réponse E :  $E = 0,75 \text{ V}$



$$n^0_{\text{Fe}^{3+}} = 50 * 0,02 / 1000 = 10^{-3} \text{ mole}$$

$$n^0_{\text{Sn}^{2+}} = 50 * 0,01 / 1000 = 5 * 10^{-4} \text{ mole}$$

On est dans les proportions stœchiométriques.



|              | 2 Fe <sup>3+</sup> | Sn <sup>2+</sup>   | 2 Fe <sup>2+</sup> | Sn <sup>4+</sup> |
|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------|
| Etat Initial | 10 <sup>-3</sup>   | 5 10 <sup>-4</sup> | 0                  | 0                |
| Etat Final   | 2 ε                | ε                  | 0,001 - 2 ε        | 0,0005 - ε       |

$$E_{eq} = E_1^0 + 0,06 \log \{ [Fe^{3+}] / [Fe^{2+}] \}$$

$$E_{eq} = E_2^0 + 0,03 \log \{ [Sn^{4+}] / [Sn^{2+}] \}$$

$$2 E_{eq} = 2 E_2^0 + 0,06 \log \{ [Sn^{4+}] / [Sn^{2+}] \}$$

$$3 E_{eq} = E_1^0 + 0,06 \log \{ [Fe^{3+}] / [Fe^{2+}] \} + 2 E_2^0 + 0,06 \log \{ [Sn^{4+}] / [Sn^{2+}] \}$$

$$3 E_{eq} = E_1^0 + 2 E_2^0 + 0,06 \log \{ [Sn^{4+}] [Fe^{3+}] / [Sn^{2+}] [Fe^{2+}] \}$$

$$[Sn^{4+}] [Fe^{3+}] = (0,0005 - \epsilon) * 2 \epsilon$$

$$[Sn^{2+}] [Fe^{2+}] = \epsilon * (0,001 - 2 \epsilon) = \epsilon * 2 (0,0005 - \epsilon)$$

$$\{ [Sn^{4+}] [Fe^{3+}]^2 / [Sn^{2+}] [Fe^{2+}]^2 \} = 1$$

$$\log \{ [Sn^{4+}] [Fe^{3+}]^2 / [Sn^{2+}] [Fe^{2+}]^2 \} = 0$$

$$3 E_{eq} = E_1^0 + 2 E_2^0$$

$$E_{eq} = (E_1^0 + 2 E_2^0) / 3 = (0,75 + 2 * 0,15) / 3 = 0,35 \text{ V}$$

**Réponse C : E = 0,35 V**

Si on n' a pas vu la simplification de ε, il faut le calculer.

$$K = ([Sn^{4+}] [Fe^{2+}]^2) / ([Sn^{2+}] [Fe^{3+}]^2)$$

$$K = (5 \cdot 10^{-4} - \epsilon) (10^{-3} - 2 \epsilon)^2 / (\epsilon * 4 \epsilon^2) = 10^{20}$$

On peut supposer ε négligeable.

$$K = (5 \cdot 10^{-4} - \epsilon) (10^{-3} - 2 \epsilon)^2 / (\epsilon * 4 \epsilon^2) = 10^{20}$$

$$K = 5 \cdot 10^{-10} / 4 \epsilon^3 = 10^{20}$$

$$4 \epsilon^3 = 5 \cdot 10^{-30}$$

$$\epsilon^3 = 1,25 \cdot 10^{-30}$$

Soit ε de l'ordre de 10<sup>-10</sup> mole et donc bien négligeable.

On peut donc calculer les diverses concentrations à l'équilibre.

|              | 2 Fe <sup>3+</sup>        | Sn <sup>2+</sup>      | 2 Fe <sup>2+</sup>                        | Sn <sup>4+</sup>                            |
|--------------|---------------------------|-----------------------|---|---|
| Etat Initial | 10 <sup>-3</sup>          | 5 10 <sup>-4</sup>    | 0   | 0   |
| Etat Final   | 2 ε = 2 10 <sup>-10</sup> | ε = 10 <sup>-10</sup> | 10 <sup>-3</sup> - 2 ε = 10 <sup>-3</sup> | 5 10 <sup>-4</sup> - ε = 5 10 <sup>-4</sup> |

Le potentiel est alors calculable par un couple ou par l'autre indifféremment.

$$E_{eq} = E_1^0 + 0,06 \log \{ [Fe^{3+}] / [Fe^{2+}] \}$$

$$[Fe^{3+}] / [Fe^{2+}] = 2 \cdot 10^{-10} / 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-7}$$

Qu'on arrondit à 10<sup>-7</sup> pour simplifier les calculs.

$$E_{eq} = 0,75 + 0,06 \log \{ 10^{-7} \} = 0,75 - 0,42 = 0,33 \text{ V}$$

$$E_{eq} = E_2^0 + 0,03 \log \{ [Sn^{4+}] / [Sn^{2+}] \}$$

$$[Sn^{4+}] / [Sn^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4} / 10^{-10} = 5 \cdot 10^6$$

Qu'on arrondit à 10<sup>7</sup> pour simplifier les calculs.

$$E_{eq} = 0,15 + 0,03 \log \{ 10^7 \} = 0,15 + 0,21 = 0,36 \text{ V}$$

Au grossiers arrondis près les deux calculs conduisent bien au même résultats et E = 0,35 V.



3) Le potentiel de référence ( $E^0$ ) (à 0,01 V près) du couple  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}_{(\text{s})}$  est de :

Réponse A : + 0,1 V

Réponse B :  $E^0 = - 0,05 \text{ V}$

Réponse C :  $E^0 = + 0,06 \text{ V}$

Réponse D :  $E^0 = - 0,15 \text{ V}$

Réponse E :  $E^0 = + 0,02 \text{ V}$

Couple (1)  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  :  $E^0_1 = + 0,75 \text{ V}$

Couple (2)  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}_{(\text{s})}$  :  $E^0_2 = - 0,45 \text{ V}$

Couple (3)  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Fe}_{(\text{s})}$  :  $E^0_3 = ?$

(1)  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 1 \text{ e}^- = \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$  :  $\Delta_R G^0_1 = - F E^0_1$

(2)  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{ e}^- = \text{Fe}_{(\text{s})}$  :  $\Delta_R G^0_2 = - 2 F E^0_2$

(3)  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 3 \text{ e}^- = \text{Fe}_{(\text{s})}$  :  $\Delta_R G^0_3 = - 3 F E^0_3$

(3) = (1) + (2)

$\Delta_R G^0_3 = \Delta_R G^0_1 + \Delta_R G^0_2$

$- 3 F E^0_3 = - F E^0_1 - 2 F E^0_2$

$3 E^0_3 = E^0_1 + 2 E^0_2$

$E^0_3 = ( E^0_1 + 2 E^0_2 ) / 3 = ( 0,75 + 2 \cdot -0,45 ) / 3 = ( 0,75 - 0,9 ) / 3 = -0,15 / 3 = -0,05 \text{ V}$

Réponse B :  $E^0 = - 0,05 \text{ V}$