

THIERRY BRIERE

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

 	<p>Cette page (et tous les documents qui y sont attachés) est mise à disposition sous un contrat Creative Commons</p> <p>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 http://personnel.univ-reunion.fr/briere de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder. Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat...</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 : $E = 0,75 \text{ V}$

$2 \text{Fe}^{3+}_{(aq)} + \text{Sn}^{2+}_{(aq)} = 2 \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + \text{Sn}^{4+}_{(aq)}$

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

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

On est dans les proportions stœchiométriques.

	2 Fe ³⁺	Sn ²⁺	2 Fe ²⁺	Sn ⁴⁺
Etat Initial	10 ⁻³	5 10 ⁻⁴	0	0
Etat Final	2 ε	ε	0,001 - 2 ε	0,0005 - ε

$$E_{\text{eq}} = E^0_1 + 0,06 \log \left\{ \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right\}$$

$$E_{\text{eq}} = E^0_2 + 0,03 \log \left\{ \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \right\}$$

$$2 E_{\text{eq}} = 2 E^0_2 + 0,06 \log \left\{ \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \right\}$$

$$3 E_{\text{eq}} = E^0_1 + 0,06 \log \left\{ \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right\} + 2 E^0_2 + 0,06 \log \left\{ \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \right\}$$

$$3 E_{\text{eq}} = E^0_1 + 2 E^0_2 + 0,06 \log \left\{ \frac{[\text{Sn}^{4+}] [\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Sn}^{2+}] [\text{Fe}^{2+}]} \right\}$$

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

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

$$\left\{ \frac{[\text{Sn}^{4+}] [\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Sn}^{2+}] [\text{Fe}^{2+}]^2} \right\} = 1$$

$$\log \left\{ \frac{[\text{Sn}^{4+}] [\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Sn}^{2+}] [\text{Fe}^{2+}]^2} \right\} = 0$$

$$3 E_{\text{eq}} = E^0_1 + 2 E^0_2$$

$$E_{\text{eq}} = (E^0_1 + 2 E^0_2) / 3 = (0,75 + 2 * 0,15) / 3 = 0,35 \text{ V}$$

Réponse C : E = 0,35 V

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

$$K = \left(\frac{[\text{Sn}^{4+}] [\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Sn}^{2+}] [\text{Fe}^{3+}]^2} \right)$$

$$K = \left(\frac{(5 \cdot 10^{-4} - \varepsilon) (10^{-3} - 2 \varepsilon)^2}{\varepsilon * 4 \varepsilon^2} \right) = 10^{20}$$

On peut supposer ε négligeable.

$$K = \left(\frac{5 \cdot 10^{-4} - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \left(\frac{10^{-3} - 2\varepsilon}{2\varepsilon} \right)^2 / (\varepsilon * 4 \varepsilon^2) = 10^{20}$$

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

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

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

Soit ε de l'ordre de 10⁻¹⁰ mole et donc bien négligeable.

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

	2 Fe ³⁺	Sn ²⁺	2 Fe ²⁺	Sn ⁴⁺
Etat Initial	10 ⁻³	5 10 ⁻⁴	0	0
Etat Final	2 ε = 2 10 ⁻¹⁰	ε = 10 ⁻¹⁰	10 ⁻³ - 2 ε = 10 ⁻³	5 10 ⁻⁴ - ε = 5 10 ⁻⁴

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

$$E_{\text{eq}} = E^0_1 + 0,06 \log \left\{ \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right\}$$

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

Qu'on arrondit à 10⁻⁷ pour simplifier les calculs.

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

$$E_{\text{eq}} = E^0_2 + 0,03 \log \left\{ \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \right\}$$

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

Qu'on arrondit à 10⁷ pour simplifier les calculs.

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

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 : $E^0 = - 0,05 \text{ V}$