



Corrigé- Série 4-Travaux dirigés de Chimie des Solutions

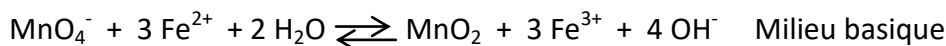
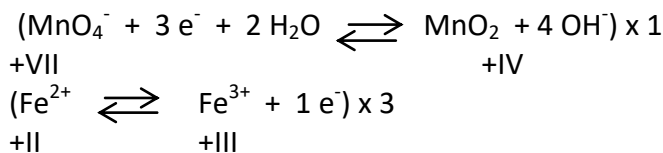
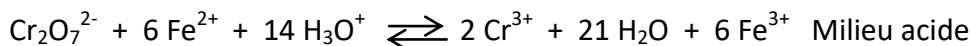
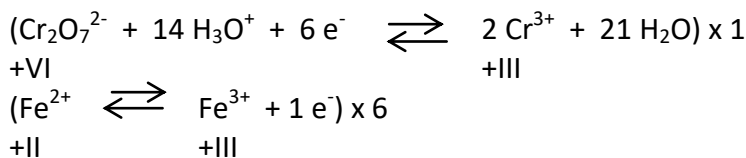
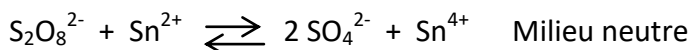
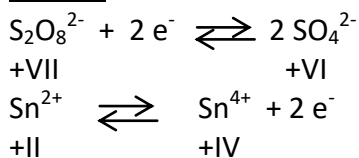
Pr. Aboulayt

Exercice 1 :

Equilibrer les réactions redox suivantes :

- (1) $S_2O_8^{2-} + Sn^{2+} \rightleftharpoons SO_4^{2-} + Sn^{4+}$ en milieu neutre
 (2) $Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Cr^{3+} + Fe^{3+}$ en milieu acide
 (3) $MnO_4^- + Fe^{2+} \rightleftharpoons MnO_2 + Fe^{3+}$ en milieu basique

Corrigé :



Exercice 2 :

(1) Déterminer le nombre d'oxydation du fer dans FeO_4^{2-} et Fe^{3+} . Parmi ces deux espèces quel est l'oxydant et quel est le réducteur ?

(2) Equilibrer la demi-équation redox correspondant au couple (FeO_4^{2-} / Fe^{3+}).

(3) Donner l'expression de la relation de Nernst du couple (FeO_4^{2-} / Fe^{3+}) en fonction du pH à 25°C, sachant que : $[FeO_4^{2-}] = [Fe^{3+}] = 1 \text{ M}$. On prendra à 25°C : $(RT/F) \ln x = 0,06 \log x$.

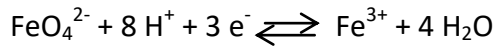
Donnée: $E^\circ (FeO_4^{2-} / Fe^{3+}) = 2,2V/ENH$.

Corrigé :

(1)

n.o. (Fe) dans FeO_4^{2-}	n.o. (Fe) dans Fe^{3+}	Oxydant	Réducteur
+VI	+III	FeO_4^{2-}	Fe^{3+}

(2)



(3)

$$E_{\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}}^0 + \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{FeO}_4^{2-}][\text{H}^+]^8}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_{\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}}^0 + \frac{0,06}{3} \log \frac{[\text{FeO}_4^{2-}]}{[\text{Fe}^{3+}]} + \frac{8 \times 0,06}{3} \log[\text{H}^+]$$

$$E_{\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}}^0 + 0,02 \log \frac{[\text{FeO}_4^{2-}]}{[\text{Fe}^{3+}]} - 0,16 \text{ pH}$$

$$E_{\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}} = 2,2 + 0,02 \log \frac{[\text{FeO}_4^{2-}]}{[\text{Fe}^{3+}]} - 0,16 \text{ pH}$$

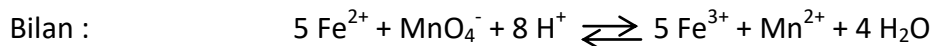
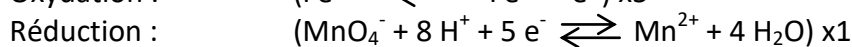
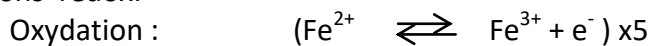
$$E_{\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}} = 2,2 - 0,16 \text{ pH}$$

Exercice 3 :

On pèse 1 g de sulfate de fer (II) impur. On le dissout dans un peu d'eau et on acidifie la solution à l'aide d'acide sulfurique. On ajoute ensuite une solution de permanganate de potassium 0,025 M. La coloration rose persistante est obtenue lorsqu'on ajoute 24,5 mL de la solution de permanganate. Calculez la masse de sulfate de fer (II) dans 1 g de sulfate de fer impur. En déduire la pureté du produit titré.

Corrigé :

Equations rédox:



La masse du réducteur impur : 1 g

La concentration de l'oxydant : $C_{\text{ox}} = 0,025 \text{ M}$

Le volume d'oxydant : $V_{\text{ox}} = 24,5 \text{ mL} = 0,0245 \text{ L}$

Le nombre de moles d'oxydant : $n_{\text{ox}} = C_{\text{ox}} \times V_{\text{ox}} = 6,125 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Le nombre de moles de réducteur seul : $n_{\text{red}} = 5 n_{\text{ox}} = 3,0625 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

La masse du réducteur pur (sans les impuretés) :

$$m_{\text{red}} = n_{\text{red}} \times M_{\text{FeSO}_4} = 3,0625 \cdot 10^{-3} \times 151,91 = 0,465 \text{ g}$$

$$\text{Pureté} = \frac{\text{masse du produit}}{\text{masse totale}} \cdot 100 = \frac{0,465}{1} \cdot 100 = 46,5\%$$

Exercice IV:

(1) On plonge une électrode de platine dans une solution acide contenant 0,1 mol/L en sulfate de fer (II) (FeSO_4) et 0,02 mol/L en chlorure de fer(III) (FeCl_3), constituant la demi-pile n°1.

(a) Ecrire la demi-équation du couple d'oxydoréduction $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ mis en jeu dans cette demi-pile.

(b) Donner l'expression littérale du potentiel de cette électrode et calculer son potentiel.

(2) On plonge une électrode de platine dans une solution acide contenant 0,001 mol/L en dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) et 0,1 mol/L en chlorure de chrome (CrCl_3), constituant ainsi la demi-pile n°2. Le pH de la solution est fixé à 1.

(a) Ecrire la demi-équation du couple d'oxydoréduction $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ mis en jeu dans cette demi-pile.

(b) Donner l'expression littérale du potentiel de cette électrode et calculer son potentiel.

(3) On constitue une pile électrochimique en reliant la demi-pile n°1 à la demi-pile n°2. Faire un schéma de cette pile, en indiquant en particulier les polarités des électrodes, leur nature (anode ou cathode), la réaction qui se déroule à la surface de chaque électrode, et en précisant le sens de circulation des électrons et du courant (justifier votre réponse).

(4) Calculer la force électromotrice de cette pile.

(5) Etude de l'évolution du système.

(a) Ecrire l'équation de la réaction de la transformation qui se produit quand la pile débite.

(b) Donner l'expression de la constante d'équilibre K de cette réaction en fonction des potentiels standards et la calculer numériquement.

(c) Calculer les concentrations en réactifs quand la pile s'arrête de fonctionner.

Données à 25°C: $E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$ par rapport à ENH.

On prendra $(RT/F) \ln x = 0,06 \log x$.

Corrigé :

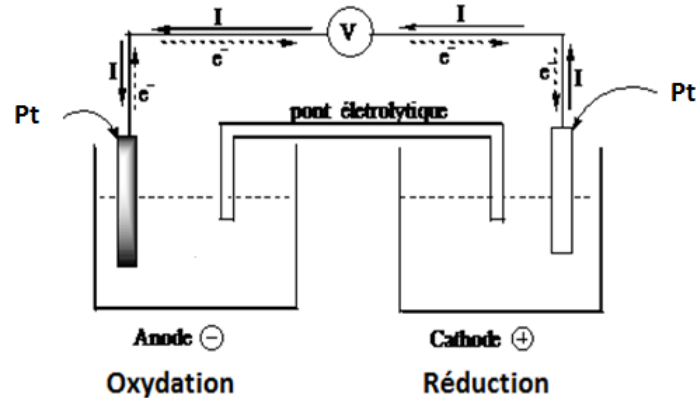
(1) (a) $\text{Fe}^{3+} + 1 \text{ e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$

$$(b) E_1 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,77 + 0,06 \log \frac{0,02}{0,1} = 0,73 \text{ V}$$

(2) (a) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{ H}^+ + 6 \text{ e}^- \rightleftharpoons 2 \text{ Cr}^{3+} + 7 \text{ H}_2\text{O}$

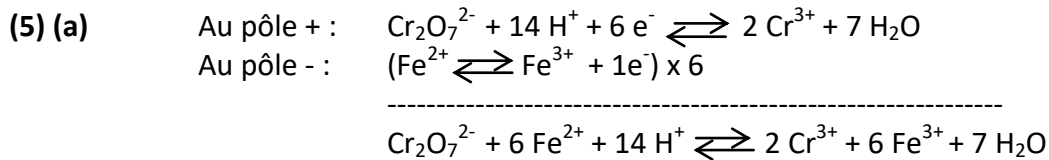
$$(b) E_2 = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = 1,33 + \frac{0,06}{6} \log \frac{10^{-3} \cdot 10^{-14}}{10^{-2}} = 1,18 \text{ V}$$

(3)



$E_1(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) < E_2(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})$
 Pôle (+) pour le système $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$
 Pôle (-) pour le système $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

(4) f.e.m = $E_2 - E_1 = 1,18 - 0,73 = 0,45 \text{ V}$



(b)
$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6 [\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{Fe}^{2+}]^6 [\text{H}^+]^{14}}$$

A l'équilibre $\Delta G = 0$ $\Delta G^\circ = -RT \ln K = -n.F. \Delta E^\circ$

$$\Delta E^\circ = E_2^0 - E_1^0 = \frac{RT}{nF} \ln K$$

$$1,33 - 0,77 = 0,56 = \frac{8,31 \times 298}{6 \times 96500} \ln K$$

$\ln K = 130,9$ $K = 7,3 \cdot 10^{56}$

(c) La pile s'arrête de fonctionner quand un des réactifs est totalement consommé.

	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{Fe}^{2+} + 14 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 6 \text{Fe}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$			
Etat initial	0,001 M	0,1 M	0,1 M	0,02 M
Etat final	0 M	0,094 M	0,102 M	0,026 M

*Je vous prie de bien vouloir me faire part de vos remarques
 Pr. Ibn Toumert Lançar*