

Etude quantitative de l'évolution d'un système, Constante d'équilibre

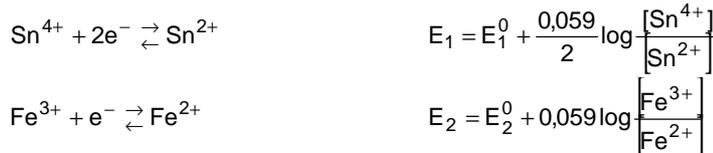
Enoncé :

On mélange $v_1=50\text{mL}$ de solution de chlorure d'étain II à $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ et $v_2=50\text{mL}$ de solution de chlorure de fer III également à $0,04\text{mol.L}^{-1}$. Quelle est la composition finale du système ? En déduire le potentiel rédox des couples en solution.

$$E_1^0(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = 0,15\text{V} , E_2^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$$

Corrigé :

Les demi-équations électroniques et les formules de Nernst des deux couples s'écrivent :

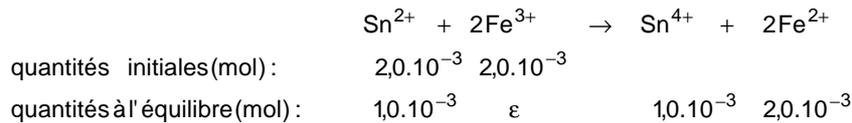


Les quantités initiales d'ions Sn^{2+} et Fe^{3+} sont :

$$n_{\text{Sn}^{2+}} = c_{\text{Sn}^{2+}} \cdot v_1 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{Fe}^{3+}} = c_{\text{Fe}^{3+}} \cdot v_2 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

La réaction qui se déroule est la suivante :



En effet, l'oxydant (Fe^{3+}) du couple ayant le potentiel le plus élevé ($E_2^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$) oxyde le réducteur (Sn^{2+}) du couple ayant le potentiel le plus faible ($E_1^0(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = 0,15\text{V}$).

Les ions Sn^{2+} sont en excès, les ions Fe^{3+} sont donc pratiquement totalement consommés.

La constante d'équilibre s'écrit :

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

Pour déterminer la quantité exacte d'ions Fe^{3+} restant en solution, on peut calculer la constante de la réaction. L'unicité du potentiel des couples présents dans le système considéré à l'équilibre impose $E_1 = E_2$

soit :

$$E_1^0 + \frac{0,059}{2} \log \left[\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \right] = E_2^0 + 0,059 \log \left[\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right]$$

c'est à dire :

$$2(E_2^0 - E_1^0) = 0,059 \log \left[\frac{[\text{Sn}^{4+}] [\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Sn}^{2+}] [\text{Fe}^{3+}]^2} \right] = 0,059 \log K^0$$

et donc,

$$\log K^0 = \frac{2(E_2^0 - E_1^0)}{0,059} = 1,04 \cdot 10^2$$

La concentration en ions Sn^{2+} est égale à :

$$[\text{Sn}^{2+}] = \frac{n_{\text{Sn}^{2+}}}{V_{\text{total}}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration en ions Sn^{4+} est égale à :

$$[\text{Sn}^{4+}] = \frac{n_{\text{Sn}^{4+}}}{V_{\text{total}}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration en ions Fe^{2+} est égale à :

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{V_{\text{total}}} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration en ions Fe^{3+} est donc égale à :

$$[\text{Fe}^{3+}] = \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}] K^0} \right)^{1/2} = 6,20 \cdot 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le potentiel rédox des couples en solution est égal à :

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \log \left[\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \right] = E_2^0 + 0,059 \log \left[\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right] = 0,15\text{V}$$