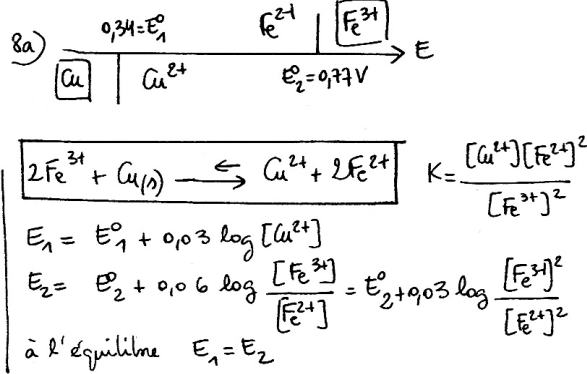
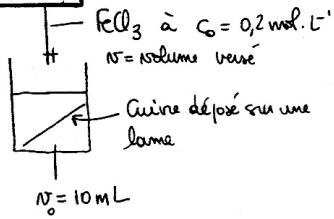


**EXERC. 25**



d'où  $\log K = \frac{E_2^0 - E_1^0}{0,03} = 14,3$

→  $K \approx 2 \cdot 10^{14}$  ⇒ Tant qu'il y a du cuivre en solution, la moindre goutte ajoutée de FeCl<sub>3</sub> conduit à une réaction quantitative.

8b) Tracé de E = E(V)

Remarquons d'abord qu'à l'équivalence réactifs (Cu(s) et Fe<sup>3+</sup> introduit) sont en proportions stoechiométriques :  $\frac{m(\text{Cu})}{1} = \frac{m(\text{Fe}^{3+})}{2}$  soit, avec  $m(\text{Cu}) = 0,1 \text{ mmol}$   
 $m(\text{Cu}) = \frac{1}{2} C_0 V_E$  |  $V_E = \frac{2m(\text{Cu})}{C_0} = 1 \text{ mL}$

→ Donc en 1<sup>ère</sup> approximation, surtout pour  $V < V_E$  on peut négliger les effets de dilution  $V_{\text{total}} = V + V_0 \approx V_0$

α) Pour  $V < V_E$  : on a un excès de Cu(s) → l'ajout de Fe<sup>3+</sup> (C<sub>0</sub>V) donne la moitié d'ions Cu<sup>2+</sup> ( $\frac{C_0 V}{2}$ )

d'où  $[\text{Cu}^{2+}] = \frac{m(\text{Cu}^{2+})}{V_{\text{tot}}} = \frac{C_0 V}{2 V_0} = \frac{V}{100}$  si on exprime V en mL

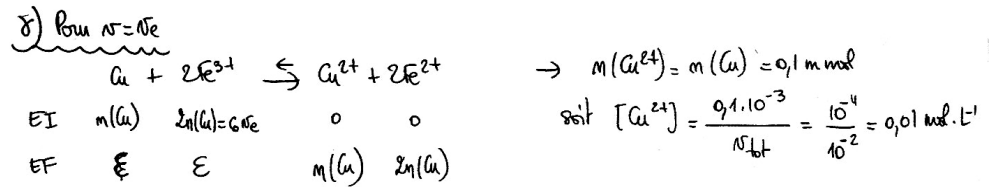
Alors :  $E = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E_1^0 + 0,03 \log [\text{Cu}^{2+}] = 0,34 + 0,03 \log \frac{V}{100}$

$E = 0,28 + 0,03 \log V$  avec V en mL

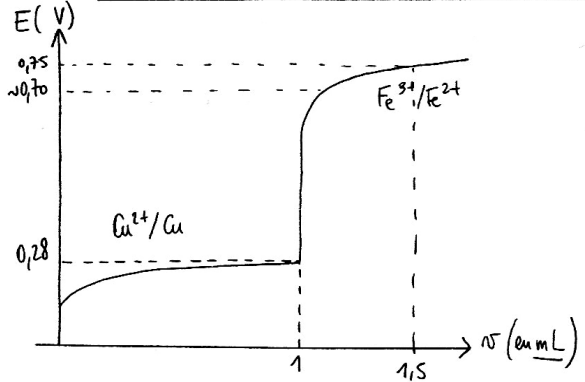
β) Pour  $V > V_E$  : on a un excès d'ions Fe<sup>3+</sup> soit  $[\text{Fe}^{3+}] = \frac{C_0(V - V_E)}{V_0} = \frac{0,2}{10} (V - V_E)$  en mL  
 $[\text{Fe}^{2+}] = \frac{C_0 V_E}{V_0} = \frac{0,2}{10}$

→  $E = E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E_2^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,77 + 0,06 \log (V - 1)$

$E = 0,77 + 0,06 \log (V - 1)$  à condition d'exprimer V en mL



d'où  $E_{\text{eq}} = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 + 0,03 \log [\text{Cu}^{2+}] = 0,28 \text{ V}$



On notera l'absence de point d'inflexion pour la partie Cu<sup>2+</sup>/Cu due à un réducteur (Cu) qui n'est pas en solution (→ pas de terme log  $\frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$ )