

RELATION DE NERNST - corrigé du TP

1. Influence des concentrations de l'oxydant et du réducteur

- Pour étudier le déplacement de E^0 sous l'effet des complexations du fer, on peut raisonner sur le mélange équimolaire ($E = E_{\text{eff}}^0$) : les solutions étudiées contiennent alors initialement $C = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de Fe II (sous une forme plus ou moins complexée) et autant de Fe III.
- Dans les solutions étudiées, contenant initialement $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de SO_4^{2-} (ou HSO_4^-) apportés par le solvant, les composés du fer en apportent $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ en supplément.
- Pour une concentration à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ en H_2SO_4 , on mesure initialement $\text{pH} \approx 0,6$. Ceci correspond au domaine de prédominance de HSO_4^- , il y a donc initialement (hors complexation du fer) : $C' = 0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ de HSO_4^- et $C'' = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de H^+ .
- Le ligand sulfate est défavorisé par l'acidité, mais la formation du complexe du fer II (qui n'est par ailleurs pas trop instable) en nécessite relativement peu. On peut donc raisonnablement supposer que la forme prépondérante est $\{\text{FeSO}_4\}$: $[\{\text{FeSO}_4\}] = C$.
- La formation du premier complexe du fer III (qui n'est par ailleurs pas trop instable) est probablement analogue, mais le second complexe (nettement moins stable) est sûrement minoritaire en milieu très acide. On peut donc raisonnablement supposer que la forme prépondérante est $\{\text{FeSO}_4\}^+$: $[\{\text{FeSO}_4\}^+] = C$.
- Il reste ainsi : $[\text{HSO}_4^-] = C' - 2C = 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{H}^+] = C'' + 2C = 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$.
- On en déduit : $[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_a \cdot [\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}^+]} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ correspondant à $\text{pL} = 1,9$; ceci est cohérent avec les hypothèses : $\text{pL} < \text{pK}_d$; $\text{pL} < \text{pK}_{d1}$; $\text{pL} > \text{pK}_{d2}$.
- On obtient ainsi : $[\{\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\}^-] = \frac{C \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{K_{d2}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; l'espèce est donc minoritaire mais non tout à fait négligeable : les courageux peuvent calculer le terme correctif que cela impose.

• On obtient par ailleurs : $[\text{Fe}^{3+}] = \frac{C \cdot K_{d1}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = \frac{C \cdot K_d}{[\text{SO}_4^{2-}]} = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;

$$E = E_{\text{eff}}^0 = E^0 + \beta \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \approx 0,66 \text{ V.}$$

2. Influence du pH (complexation et précipitation)

- Quand le pH devient moins acide, mais sans provoquer la formation des complexes et précipités avec OH⁻ (par exemple pour pH ≈ 2,2) il faut considérer que la forme acido-basique prépondérante est SO₄²⁻. Il y a donc initialement (hors complexation du fer) : C' = 0,7 mol.L⁻¹ de SO₄²⁻.

◊ remarque : le pH considéré correspond à : [H⁺] = 10^{-pH} = 6,3.10⁻³ mol.L⁻¹.

- Le ligand sulfate n'étant plus défavorisé par l'acidité, on peut non seulement supposer que la forme prépondérante du fer II est {FeSO₄} : [{FeSO₄}] = C, mais aussi que la forme prépondérante du fer III est maintenant {Fe(SO₄)₂} : [{Fe(SO₄)₂}] = C.

- Il reste alors : [SO₄²⁻] = C' - 3 C = 0,55 mol.L⁻¹ correspondant à pL = 0,26 ; ceci est cohérent avec les hypothèses : pL < pK_d ; pL < pK_{d2} < pK_{d1}.

◊ remarque : dans ces conditions : [HSO₄⁻] = $\frac{[SO_4^{2-}].[H^+]}{K_a}$ = 0,29 mol.L⁻¹ ; l'espèce est donc minoritaire

mais non tout à fait négligeable : les courageux peuvent calculer le terme correctif que cela impose.

- On obtient ainsi : [{FeSO₄}⁺] = $\frac{C.K_{d2}}{[SO_4^{2-}]}$ = 4,6.10⁻³ mol.L⁻¹ ; l'espèce est donc minoritaire mais non tout à fait négligeable : les courageux peuvent calculer le terme correctif que cela impose.

- On obtient par ailleurs : [Fe³⁺] = $\frac{C.K_{d2}.K_{d1}}{[SO_4^{2-}]^2}$ = 5,9.10⁻⁷ mol.L⁻¹ ; [Fe²⁺] = $\frac{C.K_d}{[SO_4^{2-}]}$ = 4,6.10⁻⁴ mol.L⁻¹ ;
 $E = E_{\text{eff}}^0 = E^0 + \beta \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right) \approx 0,60 \text{ V.}$

◊ remarque : lorsque les complexes et précipités avec OH⁻ se forment, l'influence des ions sulfate est de moindre importance, mais elle peut encore avoir des effets notables (par exemple : déplacer les seuils de pH auxquels les espèces "hydroxydes" deviennent prépondérantes).