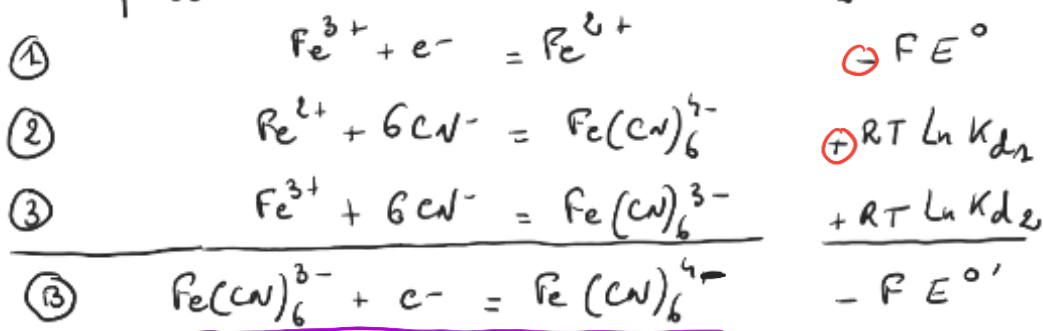




3) Qualitativement, on voit que l'oxydant  $Fe^{3+}$  se complexe mieux que le réducteur du couple donc le pouvoir oxydant de  $Fe^{III}/Fe^{II}$  diminue.

quantitativement



attention aux  
signes car  
 $\Delta_r G^{\circ} = -RT \ln K$   
avec  $K = \frac{1}{K_{di}}$

On voit que :

$$\textcircled{3} = \textcircled{1} + \textcircled{2} - \textcircled{3} \Rightarrow -FE^{\circ'} = -FE^{\circ} + RT \ln K_{d1} - RT \ln K_{d2}$$

En prenant  $\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,06V$ , on a ; à  $25^{\circ}C$

$$\underline{E^{\circ'} = E^{\circ} + 0,06 [pK_{d1} - pK_{d2}] = 0,35V}$$

On a bien  $E^{\circ'} < E^{\circ}$ .

4) Expériences

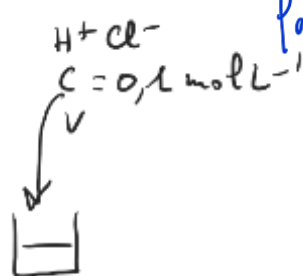
$E^{\circ'} < E^{\circ}(I_2/I^-)$  donc  $Fe(CN)_6^{3-}$  ne peut pas oxyder  $I^-$ .

$E^{\circ} > E^{\circ}(I_2/I^-)$  donc  $Fe^{3+}$  oxyde  $I^-$  en  $I_2$

5) Solution tampon

Elle contient  $BH^+$  et  $B$  telle que  $pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[BH^+]}$

Initialement  
 $B$   
 $V_0 = 100 mL$   
 $C_0 = 0,1 mol \cdot L^{-1}$



formule de Henderson.



$$i) \quad C_0 V_0 \quad C V \quad 0$$

$$e) \quad C_0 V_0 - C V \quad 0 \quad C V$$

Réaction quantitative car  $K = 10^{+8}$

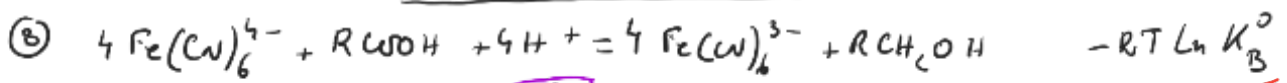
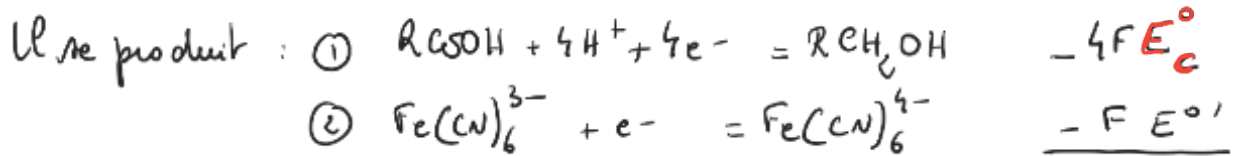
$$pH = pK_a + \log \frac{C_0 V_0 - C V}{C V}$$

donc  $pH = pK_a + \log \frac{C V}{C_0 V_0 - C V}$  On résout l'équation

$$\underline{V = 8,6 \text{ mL}}$$

6) Expérience  
Initialement

tampon  $BH^+ / BH$   
 $RCOOH$   
 $Fe(CN)_6^{3-}$



i)  $C_i$        $C_{ox i}$        $10^{-7,2}$       0      0

eq)  $C_i - 4x$        $C_{ox i} - x$        $10^{-7,2}$        $4x$        $x$       avec  $x = C_{red}$

dû au tampon

$$\textcircled{B} = -4 \times \textcircled{2} + \textcircled{1} \quad \text{donc} \quad -RT \ln K_B^\circ = +4F(E^{\circ'} - E_c^\circ) \quad \leftarrow \text{inconnue.}$$

Mais on a aussi  $K_B^\circ = Q_{eq} = \frac{C_{red} \times [4 C_{red}]^4}{[C_i - 4 C_{red}]^4 [C_{ox i} - C_{red}] L^4} = 10^{8,6}$

En reportant  $E_c^\circ = E^{\circ'} + \frac{0,06}{4} \times \log K_B^\circ = \underline{\underline{0,67 \text{ V}}}$