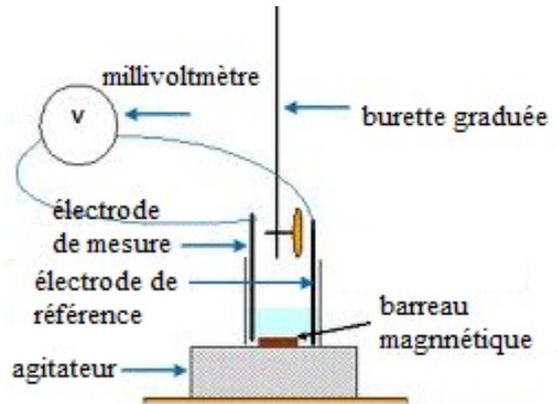


Correction activité S2 C.4 : Dosage et oxydoréduction

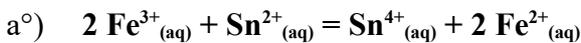
activité S2 C.4.1. Dosage d'oxydoréduction

- 1°) On utilise deux électrodes :
- une électrode de platine appelée électrode de travail qui mesure le potentiel de la solution E ;
 - une électrode de référence (souvent une électrode au calomel) dont le potentiel est constant.

Le millivoltmètre branché aux bornes des deux électrodes mesure une d.d.p. : $e = E - E_{CS}$



2°) Équation du dosage



$$\text{au point équivalent} \quad \frac{n(\text{Fe}^{3+})_e}{2} = n(\text{Sn}^{2+})_0 \Leftrightarrow \frac{C_1 V_e}{2} = C_0 V_0$$

b°) $E = f(V)$ est une fonction croissante (ajout de l'oxydant Fe^{3+}) avec un saut de potentiel à l'équivalence $\Rightarrow V_e = 12,0 \text{ mL}$ et $C_0 = \frac{C_1 V_e}{2 V_0} = \frac{0,40 \times 12,0}{2 \times 20} = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$

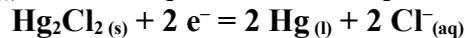
3°) L'indicateur coloré redox doit avoir des formes oxydée et réduite de couleurs différentes et un E° proche du potentiel de la solution à l'équivalence du dosage : $E(V_e) = e(V_e) + E_{CS}$.

activité S2 C.4.2. Argentimétrie

1°) Couple ($\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}$) de demi-équation électronique : $\text{Ag}^+_{(aq)} + e^- = \text{Ag}_{(s)}$;
la formule de Nernst s'exprime :

$$E_{\text{Ag}} = E(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) = E^{\circ}(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) + 0,06 \times \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{C^{\circ}} \right) \Rightarrow E_{\text{Ag}} = 0,80 + 0,06 \times \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{C^{\circ}} \right)$$

2°) Couple ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}_{(l)}$) de demi-équation électronique :



la formule de NERNST s'exprime :

$$E_{\text{CS}} = E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}_{(l)}) = E^{\circ}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})/\text{Hg}_{(l)}) + \frac{0,06}{2} \times \log \left(\frac{(C^{\circ})^2}{[\text{Cl}^-]^2} \right) \Rightarrow E_{\text{CS}} = 0,27 + 0,03 \times \log \left(\frac{(C^{\circ})^2}{[\text{Cl}^-]^2} \right)$$

Or on a l'équilibre : $\text{KCl}_{(s)} = \text{K}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)} \Rightarrow [\text{Cl}^-] = \frac{s_m(\text{KCl})}{M(\text{KCl})} = \frac{240}{74,5} = 3,22 \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{et } E_{\text{CS}} = 0,27 + 0,03 \log \left(\frac{1}{(3,22)^2} \right) = 0,24 \text{ V}$$

N.B. : normalement la solution n'est pas assez diluée pour écrire que l'activité des ions chlorure est égale à leur concentration (divisée par C°).

3°) $e = E_{\text{Ag}} - E_{\text{CS}} = 0,56 + 0,06 \log [\text{Ag}^+]_{\text{eq}}$

On ajoute les ions Ag^+ aux ions halogénure (en excès), comme la réaction est totale les ions Ag^+ disparaissent ; à partir de l'équivalence les ions Ag^+ sont en excès et la f.e.m. e augmente fortement.