Correction du TP S2.4 : Couple oxydant/réducteur

A – Étude de différentes piles d'oxydoréduction

- 1°) Les ddp mesurées :
- les béchers n°1 et n°2 ; $E_2 E_1 = 0.12 \pm 0.01 \text{ V}$
- les béchers n°1 et n°3 ; $E_3 E_1 = -0.34 \pm 0.015 \text{ V}$
 - 2°) Calcul du potentiel d'oxydoréduction théorique de chaque demi-pile

Bécher n°1 :
$$Fe^{3+} + 1 e^{-} = Fe^{2+}$$

$$Fe(NO_3)_3 \rightarrow Fe^{3+} + 3 NO_3^- => [Fe^{3+}] = 10/30 \times 0.1 = 3.3.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$Fe(SO_4) \to Fe^{2^+} + SO_4{}^{2^-} \\ \hspace*{0.5in} => [Fe^{2^+}] = 20/30 \times 0,05 = 3,3.10^{\text{-}2} \text{ mol.L}^{\text{-}1}$$

$$E(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = E^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0.06 \times log\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right) = 0.67 \text{ V dans } H_2SO_4 \text{ 1 mol.L}^{-1}$$

Bécher n°2 :
$$Ag^{+} + 1 e^{-} = Ag_{(s)}$$

$$Ag(NO_3) \rightarrow Ag^+ + NO_3^- => [Ag^+] = 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$E(Ag^{+}/Ag_{(s)}) = E^{\circ}(Ag^{+}/Ag_{(s)}) + 0.06 \times log\left(\frac{[Ag^{+}]}{C^{\circ}}\right) = 0.74 \text{ V}$$

Bécher n°3:
$$AgCl_{(s)} + 1 e^{-} = Ag_{(s)} + Cl^{-}$$

$$NaCl_{(s)} \rightarrow Na^+ + Cl^-$$
 et $Cl^- + Ag^+ = AgCl_{(s)}$ Réaction supposée totale

$$=> [C1^-] = 240/(58,5 \times 20) - 0,1 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$E\big(AgCl_{(s)}/Ag_{(s)}\big) = E^{\circ}\big(AgCl_{(s)}/Ag_{(s)}\big) + 0.06 \times log\bigg(\frac{C^{\circ}}{[Cl^{-}]}\bigg) \ = 0.28 \ V$$

En théorie :
$$E_2 - E_1 = 0.07 \text{ V}$$
 et $E_3 - E_1 = -0.39 \text{ V}$

La différence entre les valeurs expérimentales et théoriques sont dues en majorité aux potentiels de jonction lors des contacts entre des phases physico-chimiques différentes.

B - Étalonnage d'une solution oxydante de permanganate de potassium (KMnO4)

On est en milieu très acide donc l'espèce majoritaire est H₂C₂O₄

Équation du dosage : $5 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{ MnO}_4^- + 6 \text{ H}_3\text{O}^+ = 10 \text{ CO}_2 + 2 \text{ Mn}^{2+} + 14 \text{ H}_2\text{O}$

à l'équivalence on a les proportions stœchiométriques : $\frac{n(H_2C_2O_4)}{5} = \frac{n(MnO_4^-)}{2}$

pour Ve = 20,0 mL et en appliquant la conservation de la matière, on peut écrire :

$$n(Na_2C_2O_4)_0 = n(H_2C_2O_4)_{dos\acute{e}} = \frac{5 \times n(MnO_4^-)}{2} = \frac{5 \times C(MnO_4^-) \times Ve}{2} = 1,0.10^{-3} \text{ mol}$$

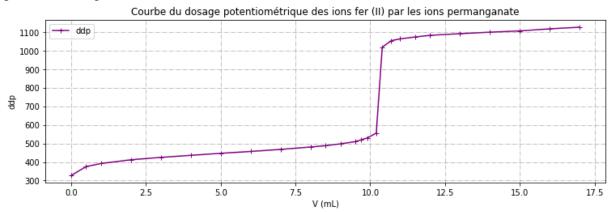
et $m_0 = n(Na_2C_2O_4)_0 \times M(Na_2C_2O_4) = 0.13 \text{ g} => m_0 \text{ entre } 100 \text{ et } 130 \text{ mg}$

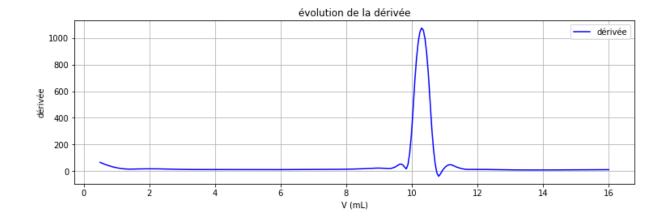
Pour $m_{pes\acute{e}} = 0.130 g \Rightarrow$ on détermine Ve = 19.5 mL:

$$C(MnO_4^-) = \frac{2 \times m_{pes\acute{e}}}{5 \times Ve \times M(Na_2 C_2 O_4)} = \frac{2 \times 0,130}{5 \times 19.5 \cdot 10^{-3} \times 134.01} = 0,0199 \text{ mol.L}^{-1}$$

C – Dosage des ions fer(II) par une solution titrée de KMnO₄

 ΔV (zone de virage) = 10 - 11 mL et on détermine Ve = 10,3 mL sur le suivi potentiométrique





Équation du dosage : $5 \text{ Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8 \text{ H}_3\text{O}^+ = 5 \text{ Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 12 \text{ H}_2\text{O}$

$$\log K^{\circ} = \frac{\Delta E^{\circ} \times n_{\acute{e}ch}}{0.06} = \frac{(1.51 - 0.77) \times 5}{0.06} = 62 \Longrightarrow K^{\circ} = 10^{62} \text{ (TOTALE)}$$

à l'équivalence
$$\frac{n(Fe^{2+})}{5} = n(MnO_4^-)$$

$$=> C(Fe^{2+}) = \frac{5 \times C(MnO_4^-) \times Ve}{V_0} = \frac{5 \times 0.0199 \times 10.3}{20} = 0.0512 \text{ mol.L}^{-1}$$

	5 Fe ²⁺	+ MnO ₄ ⁻	+ 8 H ₃ O ⁺	$= 5 \text{ Fe}^{3+}$	+ Mn ²⁺	+ 12 H ₂ O
EI (mol)	n_0	n	excès	0	0	_
EF (mol) V < Ve	$n_0 - 5 n$	0	excès	5 n	n	_
EF (mol) V > Ve	0	$n - n_0/5$	excès	n_0	n ₀ /5	_

pour $0 \le V \le Ve$ le couple Fe^{3+} / Fe^{2+} fixe le potentiel de solution :

$$E_{Pt} = E\left(Fe^{3+}/Fe^{2+}\right) = E\circ\left(Fe^{3+}/Fe^{2+}\right) + 0.06 \times log\left(\frac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]}\right) = 0.77 + 0.06 \times log\left(\frac{5\,n}{n_0 - 5\,n}\right)$$

pour
$$V = Ve/2 : [Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$$

$$=> E_{Pt} = E^{\circ}(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V (tampon redox)}$$

pour V > Ve le couple $MnO_4^- \, / \, Mn^{2^+}$ fixe le potentiel de solution :

$$E(MnO_{4}^{-}/Mn^{2+}) = E\circ(MnO_{4}^{-}/Mn^{2+}) + \frac{0.06}{5} \times log\left(\frac{[MnO_{4}^{-}]\times h^{8}}{[Mn^{2+}]}\right)$$

$$=> E_{Pt} = 1,51 + \frac{0,06}{5} \times log \left(\frac{(5 n - n_0) \times h^8}{n_0} \right)$$

pour
$$V = 2 Ve : [MnO_4^-] = [Mn^{2+}]$$

=>
$$E_{Pt} = E^{\circ}(MnO_4^- / Mn^{2+})(pH) = 1,51 - \frac{0,06 \times 8}{5} pH$$