

Correction du TP S2.4 : Couple oxydant/réducteur

A – Étude de différentes piles d'oxydoréduction

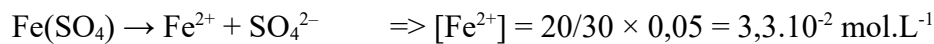
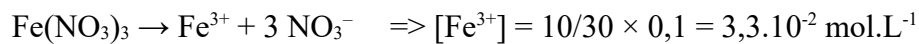
1°) Les ddp mesurées :

– les béchers n°1 et n°2 ; $E_2 - E_1 = 0,12 \pm 0,01$ mV

– les béchers n°1 et n°3 ; $E_3 - E_1 = -0,34 \pm 0,015$ mV

2°) Calcul du potentiel d'oxydoréduction théorique de chaque demi-pile

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



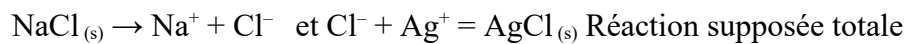
$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \times \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right) = 0,67 \text{ V dans } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1 mol.L}^{-1}$$

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



$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) + 0,06 \times \log\left(\frac{[\text{Ag}^+]}{C^\circ}\right) = 0,74 \text{ V}$$

Bécher n°3 : $\text{AgCl}_{(s)} + 1 \text{e}^- = \text{Ag}_{(s)} + \text{Cl}^-$



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

$$E(\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}) = E^\circ(\text{AgCl}_{(s)}/\text{Ag}_{(s)}) + 0,06 \times \log\left(\frac{C^\circ}{[\text{Cl}^-]}\right) = 0,28 \text{ V}$$

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 : $\frac{n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{5} = \frac{n(\text{MnO}_4^-)}{2}$

pour $V_e = 20,0 \text{ mL}$ et en appliquant la conservation de la matière, on peut écrire :

$$n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)_0 = n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_{\text{dosé}} = \frac{5 \times n(\text{MnO}_4^-)}{2} = \frac{5 \times C(\text{MnO}_4^-) \times V_e}{2} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

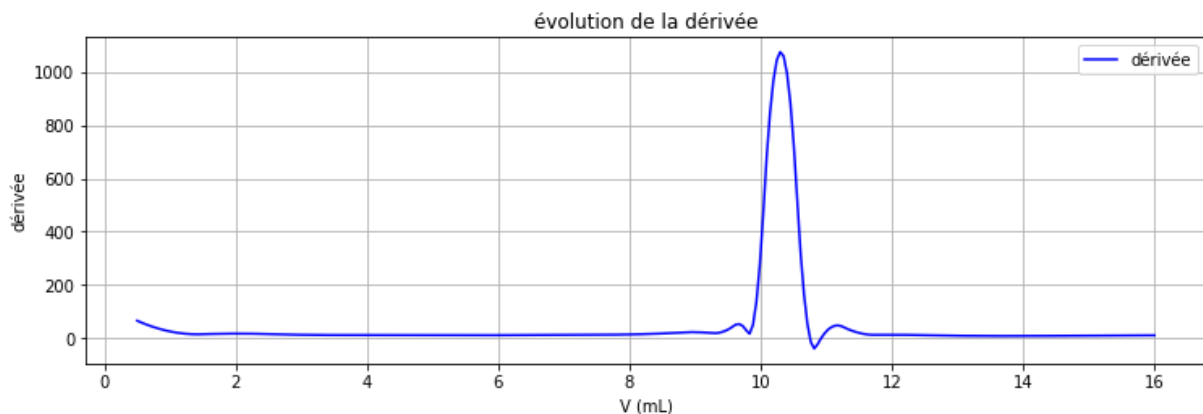
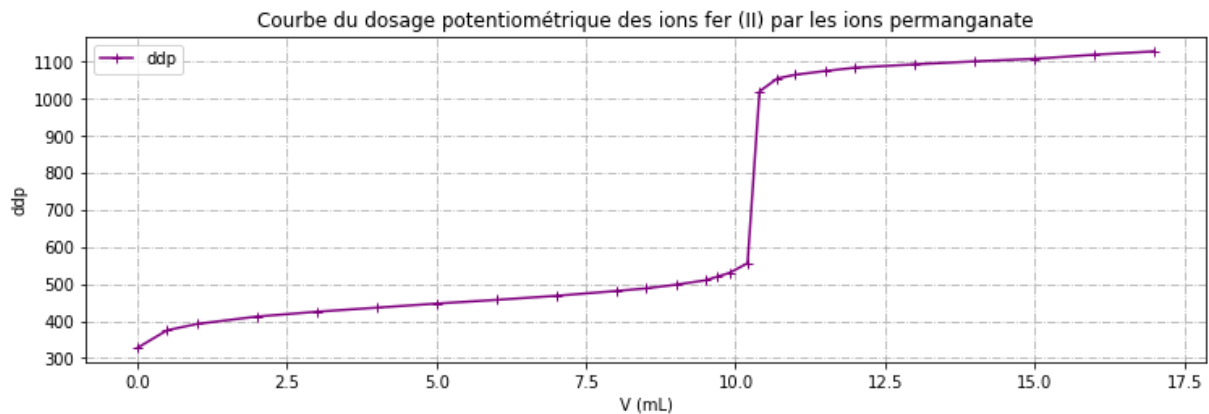
et $m_0 = n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)_0 \times M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0,13 \text{ g} \Rightarrow m_0$ entre 100 et 130 mg

Pour $m_{\text{pesée}} = 0,130 \text{ g} \Rightarrow$ on détermine $V_e = 19,5 \text{ mL}$:

$$C(\text{MnO}_4^-) = \frac{2 \times m_{\text{pesée}}}{5 \times V_e \times M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{2 \times 0,130}{5 \times 19,5 \cdot 10^{-3} \times 134,01} = 0,0199 \text{ mol.L}^{-1}$$

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

ΔV (zone de virage) = 10 – 11 mL et on détermine $V_e = 10,3 \text{ mL}$ sur le suivi potentiométrique



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

$$\log K^\circ = \frac{\Delta E^\circ \times n_{\text{éché}}}{0,06} = \frac{(1,51 - 0,77) \times 5}{0,06} = 62 \Rightarrow K^\circ = 10^{62} \text{ (TOTALE)}$$

à l'équivalence $\frac{n(\text{Fe}^{2+})}{5} = n(\text{MnO}_4^-)$

$$\Rightarrow C(\text{Fe}^{2+}) = \frac{5 \times C(\text{MnO}_4^-) \times V_e}{V_0} = \frac{5 \times 0,0199 \times 10,3}{20} = 0,0512 \text{ mol.L}^{-1}$$

	5Fe^{2+}	$+ \text{MnO}_4^-$	$+ 8 \text{H}_3\text{O}^+$	$= 5 \text{Fe}^{3+}$	$+ \text{Mn}^{2+}$	$+ 12 \text{H}_2\text{O}$
EI (mol)	n_0	n	excès	0	0	–
EF (mol) $V < V_e$	$n_0 - 5n$	0	excès	$5n$	n	–
EF (mol) $V > V_e$	0	$n - n_0/5$	excès	n_0	$n_0/5$	–

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

$$E_{\text{Pt}} = E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \times \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) = 0,77 + 0,06 \times \log \left(\frac{5n}{n_0 - 5n} \right)$$

pour $V = V_e/2$: $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$

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

pour $V > V_e$ le couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ fixe le potentiel de solution :

$$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \times \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-] \times h^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

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

pour $V = 2 V_e$: $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$

$$\Rightarrow E_{\text{Pt}} = E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})(\text{pH}) = 1,51 - \frac{0,06 \times 8}{5} \text{ pH}$$