

## TP S2.4 : Couple oxydant/réducteur

### A – Étude de différentes piles d'oxydoréduction

Soit la pile  $\text{Pt}_{(s)} \mid \text{Fe}^{3+}_{(aq)}, \text{Fe}^{2+}_{(aq)} \parallel \text{Ag}^{+}_{(aq)} \mid \text{Ag}_{(s)}$  avec un pont électrochimique au nitrate de potassium.

Bécher n°1 : 10 mL de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$   
+ 20 mL de  $\text{Fe}(\text{SO}_4)$  à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;

Bécher n°2 : 20 mL de  $\text{Ag}(\text{NO}_3)$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;

Bécher n°3 : Bécher n°2 +  $\text{NaCl}_{(s)}$  en excès (environ 240 mg).

On supposera que dans le bécher n°3 la réaction entre les ions chlorure et les ions argent (I) est quasi-totale et qu'il y a formation du précipité de chlorure d'argent  $\text{AgCl}_{(s)}$ .

On relie chaque fois les béchers par un pont électrochimique (papier « Joseph » imbibé de solution de nitrate de potassium  $\text{KNO}_3$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ )

- 1°) Mesurer les ddp entre : – les béchers n°1 et n°2  
– les béchers n°1 et n°3

- 2°) Calculer le potentiel d'oxydoréduction théorique de chaque demi-pile constituée par les béchers n°1, 2 et 3 ; comparer alors les d.d.p. mesurées et calculées. Conclure.

### Données :

potentiel standard d'oxydoréduction à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  et à  $\text{pH} = 0$  :

$E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}_{(s)}) = 0,80 \text{ V}$  ;  $E^\circ (\text{AgCl}_{(s)} / \text{Ag}_{(s)}) = 0,22 \text{ V}$  ;

$E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,67 \text{ V}$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;

$M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ g.mol}^{-1}$

### B – Étalonnage d'une solution oxydante de permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ )

On désire étalonner une solution oxydante contenant des ions permanganates de concentration proche de  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ . Pour cela on dosera une masse  $m_0$  d'oxalate de sodium  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4_{(s)}$  (solide stable, non hygroscopique, étalon primaire) par cette solution de permanganate.

Données : Oxalate de sodium :  $M = 134,01 \text{ g.mol}^{-1}$

Couples redox mis en jeu :  $(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})$  et  $(\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$

$\text{pK}_a(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 / \text{HC}_2\text{O}_4^-) = 1,3$  et  $\text{pK}_a(\text{HC}_2\text{O}_4^- / \text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 4,3$

La masse  $m_0$  sera choisie de sorte que le volume équivalent de  $\text{MnO}_4^-$  versé soit entre 15 et 20 mL ; on a ainsi un volume assez grand que l'on peut mesurer avec une burette de 25 mL et une masse assez grande que l'on peut peser avec une balance de précision.

Le dosage sera effectué en chauffant le bécher entre  $60$  et  $80^\circ\text{C}$  avec un bain d'eau chaude pour accélérer la réaction.

### **Mode opératoire :**

Dans une coupelle plastique, peser précisément une masse de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (s) d'environ  $m_0$  (calculer précédemment), puis introduire le solide dans un bécher de 100 mL.

Ajouter environ 20 mL d'eau distillée puis environ 2 mL (40 gouttes) d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré à  $9 \text{ mol.L}^{-1}$ . Chauffer entre 60 et  $80^\circ\text{C}$ .

La solution de permanganate à étalonner est placée dans la burette. Couler environ 5 mL de solution de permanganate ; la réaction est auto-catalysée par les ions  $\text{Mn}^{2+}$  : observer le changement de couleur progressif et le dégagement gazeux. Poursuivre le dosage jusqu'à repérer le volume équivalent par la persistance de la coloration violette du permanganate.

### **Exploitation :**

Écrire la réaction de dosage. Comment définit-on l'équivalence ? Déterminer la concentration précise de la solution d'ions permanganate.

### **C – Dosage des ions fer (II) par la solution étalonnée de permanganate de potassium**

On veut doser une solution de sel de Mohr ( $\text{FeSO}_4$  contenant environ  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  en ions fer(II)) par la solution étalonnée de permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ).

Vérifier par le calcul qu'une prise d'essai de 20,0 mL permet d'obtenir une équivalence aux alentours de 10 mL de réactif titrant versé.

**Données :**  $E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$  à  $25^\circ\text{C}$

### **Mode opératoire :**

On dose 20,0 mL de la solution de sel de Mohr acidifié par la solution étalonnée de permanganate de potassium.

Faire un dosage colorimétrique rapide pour encadrer la position de l'équivalence.

Faire ensuite un dosage potentiométrique en mesurant la différence de potentiel entre une électrode de platine (Pt) et une électrode de référence de type chlorure d'argent plongées dans la solution dosée. Additionner  $\text{MnO}_4^-$  de 0 à 20 mL en notant  $\Delta E = f(V)$  tous les 1 mL en resserrant les mesures autour du point équivalent.

### **Exploitation :**

Tracer la courbe expérimentale. On observe au niveau de l'équivalence un important saut de potentiel qui nous permet de déterminer le volume équivalent et donc la concentration des ions  $\text{Fe}^{2+}$ .

Écrire la réaction de dosage et calculer la constante d'équilibre. Que peut-on en déduire ? Comment définit-on l'équivalence ?

Faire un bilan de matière avant et après l'équivalence.

En déduire les expressions du potentiel de l'électrode de platine ( $E_{\text{Pt}}$ ) pour  $0 < V < V_e$  et  $V > V_e$ .

Que vaut  $E_{\text{Pt}}$  pour  $V_e/2$  ? Justifier que l'on a réalisé ainsi un tampon rédox.

Que vaut  $E_{\text{Pt}}$  pour  $2V_e$  ?