|  |
| --- |
| **CORRECTION DU TD de chimie n°10**  **Réactions d'oxydoréduction** |

***TD : Exercices n°1-3-6-7***

Dans tout ce qui suit, les solutions sont dilués et on confondra activité et concentration effective des espèces en solution. ai = [Xi]/C° avec C° concentration molaire standard C° = 1 mol.L-1.

**Exercice 1 : L'uranium en solution aqueuse**

1. L’élément oxygène est le plus électronégatif χ(O) > χ(U).

Pour un corps simple, le NO de l’élément est égal à la charge portée.

NO(U) = 0 pour l’Uranium métallique

NO(U) = +III pour l’ion U3+

NO(U) = +IV pour l’ion U4+

Pour UO2+ , NO(U) + 2NO(O) = + I

=> NO(U) = + I – 2x(-II) = + V

Pour UO22+ , NO(U) + 2NO(O) = + II

=> NO(U) = + II – 2x(-II) = + VI

1. L’uranium se trouve à la ligne 7 et appartient aux actinides ( sous-couche f en cours de remplissage ). La configuration électronique de l’Uranium de numéro atomique Z = 92 est **[Rn]7s25f4**, son nombre d'oxydation maximal correspond à la perte de 6 électrons pour atteindre la structure électronique du Radon, gaz rare le plus proche. Il atteint cette structure avec UO22+ , pour NO(U)= + VI.
2. **Potentiel standard E°(U4+/ U) du couple U4+(aq) / U(s)**

On considère un système à l’équilibre contenant U4+(aq), U3+(aq), U(s) dans un même bécher. Soit E le potentiel du mélange. Il y a unicité du potentiel E pris par une électrode plongeant dans la solution qui peut être décrit par trois relations de NERNST :

Couple U4+(aq) / U3+(aq) U4+(aq) + e- = U3+(aq) E = E°(U4+/U3+ ) + 0,06 log([U4+]/[U3+]) (1)

Couple U3+(aq) / U(s) U3+(aq) + 3 e- = U(s) E = E°(U3+/U ) + (0,06/3) log([U3+]/C°) (2)

Couple U4+(aq) / U(s) U4+(aq) + 4 e- = U(s)  **E = E°(U4+/U ) + (0,06/4) log([U4+]/C°)** (3)

(1) + 3 x ( 2) 4 E = E°(U4+/U3+) + 3 E°(U3+/U) + 0,06 log([U4+]/[U3+]) + 0,06 log([U3+] /C°)

4E = E°(U4+/U3+) + 3E°(U3+/U) + 0,06 log ([U4+] /C°)

* **E = (E°(U4+/U3+) + 3E°(U3+/U)) / 4 + (0,06/4) x log ([U4+] /C°) (4)**

Par identification de (3) et (4) il vient **E°(U4+/U ) = (E°(U4+/U3+) + 3 E°(U3+/U)) / 4**

A.N. :E°(U4+/U) = (- 0,63 - 1,80x3 )/4 = -1,5 V

1. Pour le couple UO2+ /U4+, E = E°( UO2+/U4+) + 0,06 log ([UO2+][H+]4/[U4+])

E = E°( UO2+/U4+) – 0,24 pH + 0,06 log ([UO2+]/[U4+])

A pH = 1 , E = E°( UO2+/U4+) – 0,24 + 0,06 log ([UO2+]/[U4+])

E = 0,36 + 0,06 log ([UO2+]/[U4+])

Pour E > 0,36 V [UO2+] >[U4+] UO2+ domine

Pour E < 0,36 V [UO2+] <[U4+] U4+ domine

Pour le couple UO22+ /UO2+  , E = E°( UO22+/UO2+) + 0,06 log ([UO22+]/[ UO2+])

Pour E > E°( UO22+/UO2+) [UO22+] > [ UO2+] UO22+ domine

Pour E < E°( UO22+/UO2+) [UO22+] < [ UO2+] UO2+ domine

U4+ 0,36UO2+ E

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_I\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_I\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_>

UO2+ 0,05UO22+

UO2+ se dismute en U4+ et UO22+ car UO2+ appartient à 2 domaines disjoints ( E < 0,05 V et E > 0,36 V)

1. Réaction de dismutation. UO2+ est oxydant dans un couple et réducteur dans l’autre

UO2+ (aq) + 4 H+ + e- = U4+(aq) + 2 H2O(l)

UO2+  (aq) = e- + UO22+ (aq)

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

UO2+ (aq) + 4 H+ = U4+ (aq) + UO22+ (aq) + 2 H2O(l) K = [UO22+][U4+ ]/([UO2+ ] 2 [H+]4) La constante d’équilibre s’identifie au quotient de réaction à l’équilibre de la réaction de dismutation

Il y a unicité du potentiel à l’équilibre :

Pour le couple UO2+ /U4+, E = E°( UO2+/U4+) + 0,06 log ([UO2+][H+]4/[U4+])

Pour le couple UO22+ /UO2+  E = E°( UO22+/UO2+) + 0,06 log ([UO22+]/[ UO2+])

E°( UO2+/U4+) + 0,06 log ([UO2+] [H+]4/[U4+]) = E°( UO22+/UO2+) + 0,06 log ([UO22+]/[ UO2+])

E°( UO2+/U4+) - E°( UO22+/UO2+) = - 0,06 log ([UO2+] [H+]4/[U4+]) + 0,06 log ([UO22+]/[ UO2+])

* E°( UO2+/U4+) - E°( UO22+/UO2+) = 0,06 log ([UO22+][U4+] /([ UO2+]2 [H+]4)) = 0,06 log K
* log K = (E°( UO2+/U4+) - E°( UO22+/UO2+)) / 0,06 .
* log K = (0,60 – 0,05)/0,06 = 9,2
* K=109,2

**Exercice 2 : Etude d’une pile**

1. Les deux électrodes sont métalliques.

Electrode de 1ère espèce pour le couple Cu2+/Cu.

Electrode de 3ème espèce pour le couple Fe3+/Fe2+.

1. Polarité de la pile et fem initiale

E(Cu2+/Cu) = E°(Cu2+/Cu) + 0,03 log ([Cu2+]/Co) = 0,34-0,03 = 0,31 V



E(Fe3+/Fe2+) = E°(Fe3+/Fe2+) + 0,06 log ([Fe3+]/[Fe3+]) = E°(Fe3+/Fe2+)+0,06 log(c/c) = 0,77 V

=> E(Fe3+/Fe2+) > E(Cu2+/Cu) donc le pôle positif est l’électrode de Platine ( Couple Fe3+/Fe2+) et le pôle négatif est l’électrode de cuivre ( Couple Cu2+/Cu(s)).

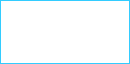
f.e.m. = e = E(+) – E(-) = 0,77 V – 0,31 V = 0,46 V

Rq : Dans l’écriture conventionnelle d’une pile, la borne négative est à gauche et la borne positive à droite. L’électrode de cuivre est la borne négative et l’électrode de Platine est la borne positive

1. La réaction quantitative de pile est donnée par la règle du gamma. Elle correspond à la réaction de l’oxydant le plus fort sur le réducteur le plus fort pour former les oxydants et réducteurs conjugués plus faibles.

Borne + Consommation d’électrons : ( Fe3+(aq) + e-  -> Fe2+(aq) ) x 2

Borne - Production d’électrons : Cu(s) -> Cu2+(aq) + 2 e-



Réaction de pile : 2 Fe3+(aq) + Cu(s) -> 2 Fe2+(aq) + Cu2+(aq) K = [Fe2+]2 [Cu2+]/([Fe3+]2C° )

La pile en fonctionnement est un système hors équilibre ( E(+) > E(-)) qui tend spontanément vers son état d’équilibre .

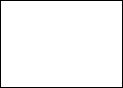
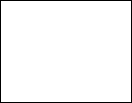
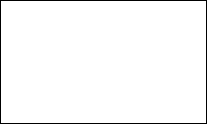
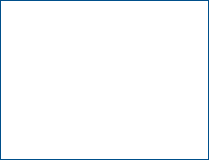
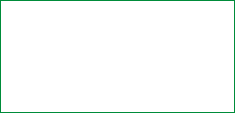
Lorsque l’équilibre est atteint, la pile est usée et cesse de fonctionner. Cela signifie qu’il y a égalité des potentiels E(+)=E(-) Il n’y a plus d’évolution macroscopique des concentrations :

On a alors E(Cu2+/Cu) = E(Fe3+/Fe2+)

* E°(Cu2+/Cu) + 0,03 log ([Cu2+]/Co) = E°(Fe3+/Fe2+) + 0,06 log ([Fe3+]/[Fe2+])
* E°(Cu2+/Cu) + 0,03 log ([Cu2+]/Co) = E°(Fe3+/Fe2+) + 0,03 log ([Fe3+]2/[Fe2+]2)
* 0,03 log ([Fe2+]2 [Cu2+]/([Fe3+]2C° )) = E°(Fe3+/Fe2+) - E°(Cu2+/Cu)
* log ([Fe2+]2 [Cu2+]/([Fe3+]2C° )) = ( E°(Fe3+/Fe2+) - E°(Cu2+/Cu) ) / 0,03
* log K = ( E°(Fe3+/Fe2+) - E°(Cu2+/Cu) ) / 0,03
* K = 10( E°(Fe3+/Fe2+) - E°(Cu2+/Cu) ) / 0,03

=> K = 1014,3

1. Nitrate d'ammonium : (NH4+, NO3-), les cations vont de gauche à droite, les anions de droite à gauche (par le pont salin).



1. La réaction est quasi totale donc la pile arrête de débiter lorsque le réactif limitant (Fe3+) a presque entièrement disparu. n(Fe3+) = n(Fe3+)0 – 2 = cV2 – 2 => max = cV2/2

Réaction de pile : 2 Fe3+(aq) + Cu(s) -> 2 Fe2+(aq) + Cu2+(aq) pour 2 e- échangés

Etat initial EI cV2 n cV2 cV1 0

Etat intermédiaire cV2 – 2 n–  cV2 + 2  cV1+  2

Etat final EF cV2 – 2max = e n– max cV2 + 2 max cV1+ max 2 max

max = cV2/2 ( epsilon) (beaucoup) =2 c V2 =cV1+ cV2/2 = c V2

(équilibre de pile usée)

Compartiment 1 :

Cu(s) est en excès ;

n(Cu2+)F = (cV1 + cV2/2) = 6,3.10-3 mol d’ions cuivre (II)

[Cu2+]F = (cV1 + cV2/2)/V1 = 0,13 mol.L-1

Compartiment 2 :

n(Fe2+)F = 2 c V2 = 0,20 x 25.10-3 = 5,0.10-3 mol d’ions Fer(II)

[Fe2+]F = 2 c V2/V2 = 2c = 0,20 mol.L-1

La pile est usée et l’équilibre est atteint à l’état final lorsque E(+) – E(-) = 0 V

K = [Fe2+]2 F [Cu2+]F/([Fe3+]2 F C° )

[Fe3+]F= ( [Fe2+]2F [Cu2+]F / (KC°) ) ½ .

A.N [Fe3+]F = (0,202 x 0,125 / 1014,3)1/2 = 5,0.10-9 mol.L-1  très petit devant les concentrations des espèces

présentes ( [Fe3+]F << 0,1 mol.L-1

e = V2 x [Fe3+]F = 5,0.10-9 x 25.10-3 = 1,3.10-10 mol d’ions Fe(III) ce qui est négligeable devant 5,0.10-3 mol d’ions fer(II). Il reste de faibles traces d’ions fer(III) ce qui justifie l’hypothèse de réaction totale a posteriori avec Fe(III), réactif limitant épuisé.

Quantité d'électricité globalement débitée : Q = n(e-)max F

Par stoechiométrie, il se forme 1 ion Cu2+ pour 2 électrons échangés Cu(s) -> Cu2+(aq) + 2 e-

n(e-)max / 2 = n(Cu2+)formé = max

Q = n(e-)max F = 2 max F = cV2 F

Q=2,4.102 C

6. max mol de Cu(s) réagissent donc il y a une perte d'une masse m = MCu max = MCu cV2/2 = 79 mg

7.I = Q/t donc t = Q/I = 2,4.104 s = 6h42 min

**Exercice 3 : Bilan de fonctionnement d’une pile au lithium (d’après Centrale)**

Beaucoup d'appareils portables embarqués fonctionnent avec des piles au lithium. Elles peuvent être de forme bouton ou cylindriques. Une modélisation simple d'une pile au lithium est proposée ici. Une des électrodes est constituée de lithium Li(s), en présence d'ions Li+ à la concentration de 0,010 mol.L–1. L'autre électrode est une électrode liquide au chlorure de thionyle SOCl2(l) qui joue en même temps le rôle d’électrolyte. Le chlorure de thionyle est transformé en soufre S(s), dioxyde de soufre SO2(g) et en ions chlorure Cl–. Le potentiel d’oxydo-réduction de l'électrode liquide vaut 0,65 V.

*Données : E°(Li+/Li(s)) = – 3,03 V ; F = 96500 C.mol–1 ; M(Li) = 3,0 g.mol–1.*

1. Pôle **-** Lithium : [ Li (s) = Li+ (aq) + e- ] x 4 Oxydation

Pôle **+**  : 2 SO2Cl2(l) + 4 e-  = S(s) + 4 SO2(g) + 4 Cl- (aq) Réduction

4 Li (s) + 2 SO2Cl2(l) = 4 Li+ (aq) + S(s) + 4 SO2(g) + 4 Cl- (aq)

f.e.m. = e = E(+) – E(-)= E(SOCl2) – E(Li)

E(SOCl2) = 0,65 V d’après l’énoncé

D’après la relation de NERNST, E(Li+/Li) = E°(Li+/Li) + 0,06 log ([Li+]/C°) = -3,03 – 0,06 \* 2 = -2,91 V

f.e.m. = e = 0,65 + 2,91 = 3,6 V

1. Sur l'étiquette d'une pile du commerce on lit : Pile AA ; 3,6 V ; 2,6 A.h.

Capacité électrique Q = 2,6 A.h = 2,6 A x 3600 s = 9360 A.s ou 9360 C.

Valeur en Coulomb 1C = 1 Ampère x seconde

3-Par stoechiométrie , n(e-)max = n(Li)consommé  Li (s) = Li+ (aq) + e-

Q = n(e-)max F = n(Li)consommé F = m(Li) / M(Li) F

* m(Li) = Q M(Li) / F
* m(Li) = 9360 x 3,0 / 96500 = 0,29 g de lithium

**Exercice 4 : Potentiel d'électrode à l'équilibre**

1. Calcul de la position des frontières sur le diagramme : on écrit qu'il y a égalité des concentrations des deux espèces situées de part et d'autre de chaque frontière. Ce la donne :

pour Fe3+/Fe2+, Efrontière 1 = E°(Fe3+/Fe2+) = 0,77V

pour MnO4-/Mn2+ : Efrontière 2 = E°(MnO4-/Mn2+) + (0,06/5) log [H+]8 avec [H+] = 10-1 mol.L-1

donc Efrontière 2 = 1,41 V

Mn2+ 1,41MnO4- E

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_I\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_I\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_>

Fe2+ 0,77Fe3+

1. MnO4-(aq) et Fe2+(aq) appartiennent à deux domaines disjoints. Ils ne peuvent coexister en solution et réagissent de manière quantitative l’un sur l’autre.

MnO4-(aq) + 5Fe2+(aq) + 8H+(aq) = Mn2+(aq) + 5 Fe3+(aq) + H20(l)

Réaction quantitative de constante d’équilibre élevée K = [Mn2+]F[Fe3+]F5/([Fe2+]F5[H+]8[MnO4-]F)

Autre méthode : K = [Mn2+]F[Fe3+]F5/([Fe2+]F5[H+]8[MnO4-]F) très grand calculé

E(Fe3+/Fe2+) = E°(Fe3+/Fe2+) + 0,06 log ([Fe3+]/[Fe3+]) = E°(Fe3+/Fe2+) + 0,06/5 log ([Fe3+]/[Fe3+])5

E(MnO4-/Mn2+) = E°( MnO4-/Mn2+) + 0,06/5 x log ([H+]8[MnO4-]/([Mn2+]C°8))

A l’équilibre, il y a unicité du potentiel dans un même bécher E(Fe3+/Fe2+) = E(MnO4-/Mn2+)

E°(Fe3+/Fe2+) + 0,06/5 log ([Fe3+]/[Fe3+])5  = E°( MnO4-/Mn2+) + 0,06/5 x log ([H+]8[MnO4-]/([Mn2+]C°8))

0,06/5 x log ([Mn2+]F[Fe3+]F5/([Fe2+]F5[H+]8[MnO4-]F)) = E°( MnO4-/Mn2+) - E°(Fe3+/Fe2+)

log K = 5 / 0,06 x (E°( MnO4-/Mn2+) - E°(Fe3+/Fe2+)) .

log K= 61,7

K = 105 / 0,06 x (E°( MnO4-/Mn2+) - E°(Fe3+/Fe2+)) .

K=1061,7>>104 => transformation quantitative

Réaction MnO4-(aq) + 5Fe2+(aq) + 8H+(aq) = Mn2+(aq) + 5 Fe3+(aq) + H20(l)

Etat initial EI 10-4 7,5.10-4 excès 0 0 solvant

Etat intermédiaire 10-4–  7,5.10-4– 5  excès  5  solvant

Etat final EF 10-4 – max = e 7,5.10-4– 5 max excès max 5 max solvant

max = 10-4 mol ( epsilon) =2,5.10-4 =10-4 mol =5.10-4 mol

(réaction totale)

K = [Mn2+]F[Fe3+]F5/([Fe2+]F5[H+]8[MnO4-]F)

* [MnO4-]F = [Mn2+]F[Fe3+]F5/(K[Fe2+]F5[H+]8)

A volume constant : n(MnO4-)F = n(Mn2+)F x n(Fe3+)5F/(K x n(Fe2+)5F[H+]8)

* n(MnO4-)F = 10-4 x (5)5/(1061,7 x (2,5)5F[10-1]8) = 25 / 1057,7 = 6,4.10-57mol => Très faible devant les autres quantités ( 10-4 mol à 5.10-4 mol à l’état final ) ce qui justifie l’hypothèse de la réaction quantitative. ( epsilon …)

Composition initiale : [Fe2+]0 = 2,14.10-2 mol.L-1; [MnO4-]0 = 2,86.10-3 mol.L-1, [H+] = 1,0.10-1 mol.L-1.

Transformation quasi-totale => MnO4- limitant => xmax = [MnO4-]0 = 2,86.10-3 mol.L-1

Composition finale : [Fe3+]F = 5xmax = 1,43.10-2 mol.L-1 ; [Mn2+]F = xmax =2,86.10-3 mol.L-1 ;

[Fe2+]F = [Fe2+]0-5xmax = 7,1.10-3 mol.L-1 ; [H+] = 1,0.10-1 mol.L-1 ;

(Remarque : [MnO4-]F = ([Mn2+]F[Fe3+]F5/(K[Fe2+]F5[H+]8)) = 1,9.10-55 mol.L-1 !! largement négligeable)

1. A l'équilibre, on peut choisir l'un des deux couples au choix, pour le calcul du potentiel car il y a unicité mais il est plus commode d'utiliser (Fe3+/Fe2+) car l'autre nécessite de déterminer ce qui n'était pas obligatoire à la question précédente. E(Fe3+/Fe2+) = E°(Fe3+/Fe2+) + 0,06.log([Fe3+]F/[Fe2+]F)

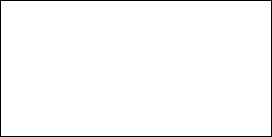
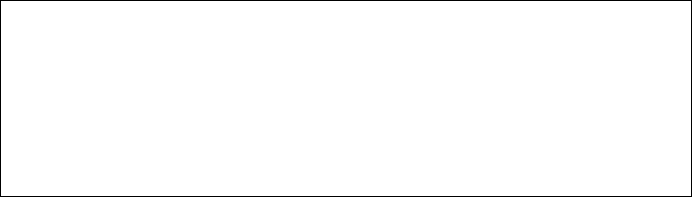
A.N. : E(Fe3+/Fe2+) = 0,79 V La tension lue est donc : U = 0,79 – 0,25 = 0,54 V

**5Exercice 5 : Pile avec électrodes de 2de espèce**

On réalise sous 1 bar la pile : **-** Ag(s)|AgCl(s)|KCl 0,1 mol.L-1| Hg2Cl2(s)|Hg(l) **+**. A 25°C, on mesure sa force électromotrice : fem = +50 mV. On rappelle que le chlorure de potassium est totalement soluble dans l'eau sous forme ionisée et qu'en revanche AgCl(s) et Hg2Cl2(s) sont très peu solubles.

1. Schéma :

Ag(s) + Cl-(aq) \_\_\_\_>AgCl(s)  + e- Hg2Cl2(s)  + 2 e- \_\_\_\_> 2 Hg(l) + 2 Cl-



Un pont salin n'est pas nécessaire car les espèces de chaque couple redox ne peuvent pas être en contact vu leur état physique. La jonction électrolytique se situe au niveau de la paroi poreuse qui retient Hg(l) et Hg2Cl2(s).

1. fem = E(Hg2Cl2/Hg) – E(AgCl/Ag)

E+= E(Hg2Cl2/Hg) = E°(Hg2Cl2/Hg) + 0,06/2 log (C°2/ [Cl-]2) = E°(Hg2Cl2/Hg) + 0,06 log (C°/ [Cl-])

E- = E(AgCl/Ag) = E°(AgCl/Ag) + 0,06 log (C°/ [Cl-])

fem = E+ - E- = E°(Hg2Cl2/Hg) + 0,06 log (C°/ [Cl-]) – ( E°(AgCl/Ag) + 0,06 log (C°/ [Cl-]))

fem = E°(Hg2Cl2/Hg) – E°(AgCl/Ag) .

fem = 0,050V

1. Borne – production d’électrons ( Ag(s) + Cl-(aq) \_\_\_\_>AgCl(s)  + e- ) x 2

Borne + consommation d’électrons Hg2Cl2(s)  + 2 e- \_\_\_\_> 2 Hg(l) + 2 Cl-

Réaction globale de pile 2 Ag(s) + Hg2Cl2(s) = 2 AgCl(s) +2 Hg(l)

Rq : Le sens de la réaction peut se prévoir à l'aide des E° ou bien avec la polarité de la pile donnée .

1. K= a(AgCl)2 x a(Hg)2 / (a(Ag)2 x a(Hg2Cl2))

Lorsque la pile est usée, les deux potentiels sont égaux => fem = E+ - E- = 0

E°(Hg2Cl2/Hg) + 0,03 log (a(Hg2Cl2)/(a(Hg)2 a(Cl-)2))= E°(AgCl/Ag) + 0,06 log (a(AgCl)/(a(Ag) x a(Cl-))

=>E°(Hg2Cl2/Hg) + 0,03 log (a(Hg2Cl2)/(a(Hg)2a(Cl-)2))=E°(AgCl/Ag) + 0,03 log(a(AgCl)2/(a(Ag)2 x a(Cl-)2)

=> E°(Hg2Cl2/Hg) - E°(AgCl/Ag) = 0,03 log(a(AgCl)2/((a(Ag)2 x a(Cl-)2) - 0,03 log (a(Hg2Cl2)/(a(Hg)2a(Cl-)2))

=> E°(Hg2Cl2/Hg) - E°(AgCl/Ag) / 0,03 = log K

K = 102.(E°(Hg2Cl2/Hg) – E°(AgCl/Ag))/0,06 = 10 2.fem/0.06 = 101,67

**Exercice 6 : Titrage redox direct**

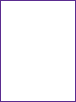
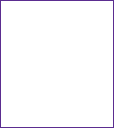
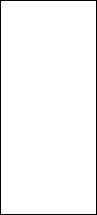
On cherche à contrôler la concentration en Fe2+ et en Co2+ d’une solution aqueuse notée S. On place dans le bécher 20 mL de la solution S et 30 mL d’eau distillée.

Le réactif titrant est une solution d'ions cerium Ce4+ de concentration 1,00.10-2 mol.L-1.

On effectue un suivi potentiométrique à intensité nulle.

1. On utilise une électrode de Platine ( électrode de 3ème espèce) car les couples rédox sont des ions en solutions et une électrode de référence comme l’électrode au calomel saturée( ECS)
2. L’électrode doit tremper suffisamment dans la solution. On ajoute alors de l’eau distillée.
3. La courbe E = f(V) ne présente qu’un seul saut de potentiel à VE = 12,5 mL.
   1. On doit avoir une réaction rapide, totale, unique pour un dosage.

Diagramme gradué en E° : On souligne les espèces présentes et on encadre les plus forts => la seule espèce dosée est Fe2+ par Ce4+ ( règle du gamma )



* 1. Equation du titrage : C’est l’oxydant le plus fort qui réagit sur le réducteur le plus fort pour donner les oxydants et réducteurs conjugués.

Ce4+ (aq) + Fe2+(aq) \_\_\_\_\_\_> Ce3+ (aq) + Fe3+(aq) K = [Fe3+][Ce3+] / ([Fe2+][Ce4+])

Constante de réaction K

Démonstration : A l’équilibre, toutes les espèces coexistent dans le même bécher . Il y a unicité du potentiel et il s’exprime à l’aide de la loi de Nernst quel que soit le couple considéré

Pour le couple Ce4+/Ce3+ E = E°(Ce4+/Ce3+) + 0,06 log ([Ce4+]/[Ce3+])

Pour le couple Fe3+/Fe2+ E = E°(Fe3+/Fe2+) + 0,06 log ([Fe3+]/[Fe2+])

* E°(Ce4+/Ce3+) + 0,06 log ([Ce4+]/[Ce3+]) = E°(Fe3+/Fe2+) + 0,06 log ([Fe3+]/[Fe2+])

log K = log ([Fe3+][Ce3+] / ([Fe2+][Ce4+])) = (E°(Ce4+/Ce3+) - E°(Fe3+/Fe2+)) / 0,06

K = 10 (E°(Ce4+/Ce3+) - E°(Fe3+/Fe2+))/0,06

log K = 0,67 / 0,06 = 11,2

K = 1011,2

* 1. A l’équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques

n(Fe2+)titré = n(Ce4+)versé

* [Fe2+] = [Ce4+] x Veq / VFe2+ .
* [Fe2+] = 1,00.10-2  x 12,4 / 20 = 6,2.10-3 mol/L
  1. Equation E = f(V) de la courbe avant l'équivalence.

Equation de la réaction Ce4+ (aq) + Fe2+(aq) \_\_\_\_\_\_> Ce3+ (aq) + Fe3+(aq)

EI CCe x V CFe x Vo 0 0

EF CCe x V - xmax = e CFe x Vo- xmax xmax xmax

xmax = CCe x V = CFe x Vo- CCe x V = CCe x V = CCe x V

E = E°(Fe3+/Fe2+) + 0,06 log ([Fe3+]/[Fe2+])



E = E°(Fe3+/Fe2+) + 0,06 log ( CCe x V / (CFe x Vo- CCe x V) )



E = E°(Fe3+/Fe2+) + 0,06 log ( V / (Véq - V ) ) .



* 1. Si on se place à la demi-équivalence, on a E = E°(Fe3+/Fe2+).

dosé la moitié des ions Fe(II) et on a formé autant de Fe(III).

Conservation des noyaux de Fer

n(Fe2+)o = n(Fe3+) + n(Fe2+) et à la demi-équivalence n(Fe3+)restant = n(Fe2+)restant

Dans un même volume, on a alors [Fe3+] = [Fe2+]

La loi de Nernst s’écrit E = E°(Fe3+/Fe2+) + 0,06 log ([Fe3+]/[Fe2+]) = E°(Fe3+/Fe2+) = 0,77 V

**Exercice 7 : Titrage indirect de la vitamine C**