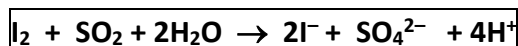
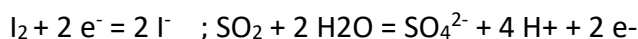


Fiche 11 :

Les dosages d'oxydoréduction

Exercice 1

Equation de la réaction de dosageRepérage de l'équivalence

Lorsque le volume de diiode versé est inférieur à $V_2(eq)$, le diiode versé réagit entièrement ; la solution dans le bécher garde sa couleur initiale : verte pâle.

Lorsque le volume de diiode versé est supérieur à $V_2(eq)$, le diiode versé ne réagit plus, il reste en excès dans le bécher : l'empois d'amidon prend une couleur violette en présence de ce diiode.

On repère donc le passage à l'équivalence lorsque la couleur de la solution dans le bécher passe de la teinte verte pâle à la teinte violette.

Concentration molaire en dioxyde de soufre

A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques : $n_{I_2} = n_{SO_2}$

$$C_2 \times V_2(eq) = C_1 \times V_1 \rightarrow C_1 = \frac{C_2 \times V_2(eq)}{V_1} = \frac{1 \cdot 10^{-2} \times 6,28}{20} = \boxed{3,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$$\text{Concentration massique : } C_m = C_1 \times M = 3,14 \cdot 10^{-3} \times 64,1 = \mathbf{0,201 \text{ g.L}^{-1}} = \boxed{201 \text{ mg.L}^{-1}}$$

Expression des incertitudes

$$UC_{C_1} = C_1 \times \sqrt{\left(\frac{UV_2(eq)}{V_2(eq)}\right)^2 + \left(\frac{UC_{C_2}}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{UV_1}{V_1}\right)^2} = 3,14 \cdot 10^{-3} \times \sqrt{\left(\frac{0,05}{6,28}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{1}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{20}\right)^2} =$$

$$\mathbf{4,0897 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$$UC_m = M \times UC_{C_1} = 64,1 \times 4,0897 \cdot 10^{-5} = \mathbf{2,62 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}}$$

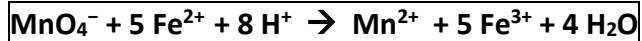
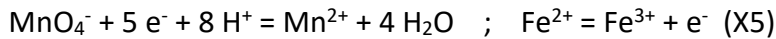
$$\boxed{C_1 = (3,14 \pm 0,04) 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} = (3,14 \pm 0,04) \text{ mmol.L}^{-1}}$$

$$\boxed{C_m = (0,201 \pm 0,03) \text{ g.L}^{-1} = (201 \pm 3) \text{ mg.L}^{-1} \rightarrow 198 \text{ mg.L}^{-1} < C_m < 204 \text{ mg.L}^{-1}}$$

Cette concentration est donc conforme à la réglementation européenne

Exercice 2

Equation de la réaction de dosage



Repérage de l'équivalence

Avant l'équivalence, les ions MnO_4^- versés réagissent entièrement ; la couleur de la solution dans le bécher est due à la présence des ions Fe^{2+} : la couleur est légèrement verte.

Après l'équivalence, les ions MnO_4^- sont en excès : la couleur violette persiste.

On détecte l'équivalence lorsque la couleur de la solution dans le bécher devient légèrement rose.

Concentration des ions Fe^{2+} dans la solution diluée S'

A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$n_{\text{MnO}_4^-} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{5} \rightarrow C_2 \times V_2(\text{eq}) = \frac{C_1 \times V_1}{5} \quad \Leftrightarrow \quad C_1 = \frac{5 \times C_2 \times V_2(\text{eq})}{V_1} = \frac{5 \times 5 \cdot 10^{-3} \times 9,5}{20} = \boxed{1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$$

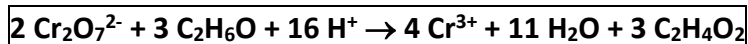
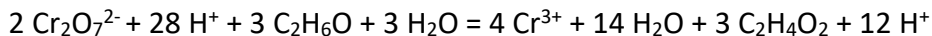
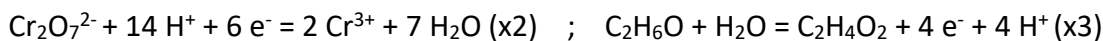
Concentration des ions Fe^{2+} dans la solution concentrée S

La concentration des ions Fe^{2+} dans la solution S' est de $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; la concentration des ions dans la solution S est 30 fois plus élevée : $C = 30 \times C_1 = 30 \times 1,2 \cdot 10^{-2} = \boxed{0,36 \text{ mol.L}^{-1}}$

$$\text{Concentration massique : } C_m = C \times M = 0,36 \times 56 = \boxed{20 \text{ g.L}^{-1}}$$

Exercice 3

Equation de la réaction de dosage



Concentration molaire Cr de l'éthanol dans le cidre

A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$\frac{n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{2} = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}}{3} \quad ; \quad \frac{n_o}{2} = \frac{n_r}{3} \rightarrow \frac{C_o \times V_o(\text{eq})}{2} = \frac{C_r \times V_r}{3}$$

$$C_r = \frac{3}{2} \times \frac{C_o \times V_o(\text{eq})}{V_r} = \frac{3}{2} \times \frac{5 \cdot 10^{-1} \times 9,6}{10} = \boxed{0,72 \text{ mol.L}^{-1}}$$

Masse d'éthanol présente dans 100 mL de cidre : $m_{\text{éthanol}} = n_{\text{éthanol}} \times M_{\text{éthanol}}$

$$m_{\text{éthanol}} = C_r \times V \times M_{\text{éthanol}} = 0,72 \times 0,1 \times 46 = \boxed{3,3 \text{ g}}$$

Degré alcoolique du cidre

$$\text{Volume de 3,3 g d'éthanol : } V_{\text{éthanol}} = \frac{m_{\text{éthanol}}}{\rho_{\text{éthanol}}} = \frac{3,3}{0,79} = \boxed{4,2 \text{ mL}}$$

100 mL de cidre contiennent donc 4,2 mL d'éthanol : **le degré est de 4,2°**. Le cidre est brut

Exercice 4

1^{ère} partie : Une première méthode de dosage

Excès des ions iodure : Les ions iodure doivent être en excès afin que tous les ions cuivre II soient consommés.

Equation de la réaction de dosage : $I_2 + 2 e^- = 2 I^-$; $2 S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2 e^-$

$I_2(aq) + 2 S_2O_3^{2-}(aq) = S_4O_6^{2-}(aq) + 2 I^-(aq)$ réaction (2)

Dosage direct ou indirect : Il s'agit d'un dosage indirect, on ne dose pas Cu^{2+} mais le diiode formé lors de la réaction (1).

Quantité de diiode dosée : D'après l'équation de la réaction (2) support du titrage, à l'équivalence les quantités de matière des réactifs ayant réagi sont liées par la relation

$$n_{I_2} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} \Rightarrow n_{I_2} = \frac{[S_2O_3^{2-}] \times V_E}{2} = \frac{0,40 \times 12,4 \cdot 10^{-3}}{2} = \boxed{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

Quantité d'ions cuivre présente dans S1

D'après les coefficients de l'équation (1) 2 moles d'ions Cu^{2+} forment 1 mol de diiode ; donc

$$n_{Cu^{2+}} = 2 \times n_{I_2} = 2 \times 2,5 \cdot 10^{-3} = \boxed{5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

Concentration des ions cuivre : $[Cu^{2+}] = \frac{n_{Cu^{2+}}}{V_1} = \frac{5,0 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = \boxed{0,25 \text{ mol.L}^{-1}}$

2^{ème} partie : Une deuxième méthode de dosage

Préparation d'une solution diluée

Lorsque l'on passe d'une solution de concentration $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ à une solution de concentration $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$, on effectue une dilution par 2,5. Si on veut obtenir 50 mL de solution diluée il faut prélever un volume 2,5 fois plus petit, soit un volume de 20 mL

A l'aide d'une pipette jaugée propre, rincée avec la solution mère, on prélève 20 mL de la solution concentrée. On verse ce volume dans une fiole jaugée de 50 mL. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Loi de Beer-Lambert : La courbe obtenue est une droite passant par l'origine : L'absorbance est donc proportionnelle à la concentration en ions cuivre ; ce qui est en accord avec la loi de Beer-Lambert $A = k \cdot [Cu^{2+}(aq)]$.

Concentration des ions cuivre

Pour $A = 1,5$, on lit $[Cu^{2+}]_{S_2} = 0,13 \text{ mol.L}^{-1}$

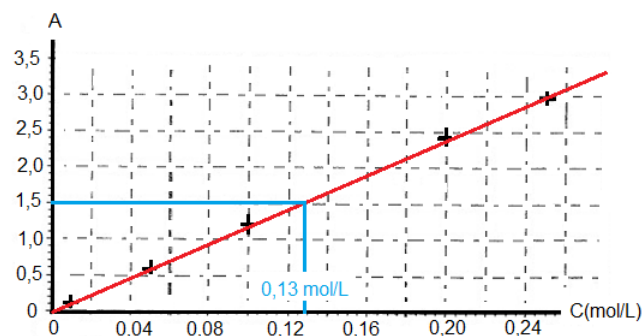
La solution S_2 a été obtenue après une dilution par 2 de la

solution S_1 : $[Cu^{2+}]_{S_1} = \boxed{0,26 \text{ mol.L}^{-1}}$

Type du dosage

La méthode employée est un dosage par étalonnage, on a mesuré l'absorbance de solutions de concentrations connues afin de réaliser une droite d'étalonnage.

Lors d'un dosage par titrage, l'espèce titrée est consommée. Ici les ions cuivre II n'ont pas réagi.



3ème partie : Validité des dosages

Préparation de la solution S₁: $C = \frac{m_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}} \times V_{\text{solution}}} = \frac{15,6}{249,6 \times 0,25} = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{S}_1} = C = 0,26 \text{ mol.L}^{-1}$$

Les deux méthodes donnent des résultats en accord avec la préparation de la solution.

Exercice 5

1) Principe de la manipulation

Equation de la réaction (1)



Equation de la réaction (2)



2) Mode opératoire

Dilution de l'eau de Javel : On veut effectuer une dilution par 10, c'est-à-dire diviser la concentration par 10. Il suffit de prélever $V_0 = 5,0 \text{ mL}$ de la solution mère à l'aide d'une pipette jaugée munie d'un pipeteur. On verse ensuite cette solution dans une fiole jaugée de $50,0 \text{ mL}$ puis on ajoute un peu d'eau distillée. On agite et on complète ensuite jusqu'au trait de jauge.

Prélèvement des volumes : Pour prélever un volume $V = 10,0 \text{ mL}$ de la solution S il faut utiliser une pipette jaugée de $10,0 \text{ mL}$. Pour prélever un volume $V' = 20 \text{ mL}$ d'iodure de potassium une éprouvette graduée de 50 mL suffit. En effet les ions iodure sont en excès, la quantité de matière introduite ne nécessite pas d'être très précise. La quantité de matière de diiode formée dépendra de la quantité de matière d'ions hypochlorite présente dans la solution S.

3) Titrage

Quantité de diiode dosée : D'après l'équation de la réaction (2) support du titrage, à l'équivalence les quantités de matière des réactifs ayant réagi sont liées par la relation

$$n_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2} \quad \Rightarrow \quad n_{\text{I}_2} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \times V_E}{2} = \frac{C_1 \times V_E}{2} = \frac{0,10 \times 10 \cdot 10^{-3}}{2} = \boxed{5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

Quantité d'ions hypochlorite initialement présents dans le prélèvement V

D'après les coefficients de l'équation (1) 1 moles d'ions hypochlorite forme 1 mol de diiode ; donc

$$n_{\text{ClO}^-} = n_{\text{I}_2} = \boxed{5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$$

Concentration des ions hypochlorite dans la solution diluée S

$$[\text{ClO}^-]_{\text{S}} = \frac{n_{\text{ClO}^-}}{V} = \frac{5,0 \cdot 10^{-4}}{10 \cdot 10^{-3}} = \boxed{5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$$

Concentration des ions hypochlorite dans la solution commerciale

$$[\text{ClO}^-]_{\text{solution commerciale}} = 10 \times [\text{ClO}^-]_{\text{S}} = \boxed{5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}}$$

Exercice 6

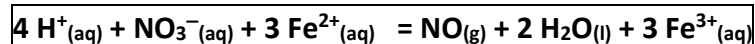
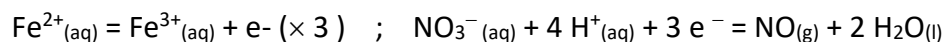
Masse de sel de Mohr à peser : $m_{\text{soluté}} = C_1 \times V_1 \times M_{\text{soluté}} = 0,2 \times 50 \cdot 10^{-3} \times 392,1 = \boxed{3,92 \text{ g}}$

Quantité initiale des ions Fe^{2+} avant réaction :

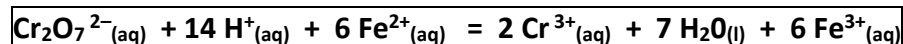
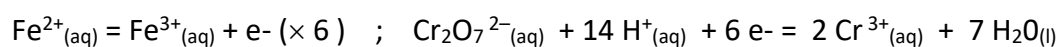
$$n_{\text{Fe}^{2+}} = n_1 = [\text{Fe}^{2+}] \times V_{\text{solution}} = C_1 \times V = 0,2 \times 45 \cdot 10^{-3} = \boxed{9,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

Nom du montage : Le montage utilisé pour le protocole expérimental est le chauffage à reflux.

Réaction de l'étape (1) :



Réaction de l'étape (2) :



Quantité n_2 d'ions Fe^{2+} dosée

D'après l'équation de la réaction (2), à l'équivalence on a

$$\frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{6} = n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \rightarrow n_2 = 6 \times n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 6 \times [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \times V_{\text{eq}} = 6 \times C_2 \times V_{\text{eq}} = 6 \times 0,1 \times 10 \cdot 10^{-3} = \boxed{6,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

Quantité n_3 d'ions Fe^{2+} qui a réagi

On a introduit initialement $n_1 = 9,00 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions Fe^{2+} : une partie (n_3 mol) a réagi avec les ions nitrate, le reste ($n_2 = 6,00 \cdot 10^{-3}$ mol) n'a pas réagi et a ensuite été dosé par les ions dichromate.

$$n_3 = n_1 - n_2 = 9,00 \cdot 10^{-3} - 6,00 \cdot 10^{-3} = \boxed{3,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

Quantité d'ions nitrate présente dans le prélèvement

Les coefficients stœchiométriques de l'équation (1) donnent : $n_{\text{NO}_3^-} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{3} = \frac{3,0 \cdot 10^{-3}}{3} = \boxed{1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$

Masse m_{nitrate} dans 1,00 g d'engrais liquide :

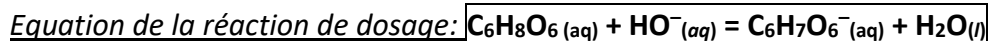
$$m_{\text{NO}_3^-} = n_{\text{NO}_3^-} \times M_{\text{NO}_3^-} = 1,00 \cdot 10^{-3} \times 62 = \boxed{6,20 \cdot 10^{-2} \text{ g}}$$

Pourcentage massique en ions nitrate dans l'engrais liquide:

$$P = 100 \times \frac{m_{\text{nitrate}}}{m_{\text{engrais}}} = 100 \times \frac{6,20 \times 10^{-2}}{1,00} = \boxed{6,20 \%}$$

Exercice 7

1^{ère} partie : Dosage acido-basique de la solution d'acide ascorbique



Définition de l'équivalence : A l'équivalence, il y a changement de réactif limitant. Les réactifs ont alors été introduits dans les proportions stœchiométriques.

Détermination de l'équivalence : On détermine le volume équivalent par la méthode des tangentes : $V_E = 9,0 \text{ mL}$

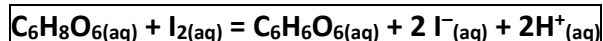
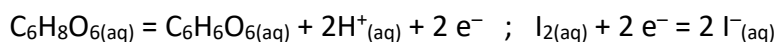
Concentration de la solution d'acide ascorbique

A l'équivalence on a la relation $n_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} = n_{\text{HO}^-} \rightarrow C_A \times V_A = C_B \times V_{\text{eq}} \rightarrow C_A = \frac{C_B \times V_{\text{eq}}}{V_A} = \frac{5 \cdot 10^{-4} \times 9}{10} =$

$4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

2^{ème} partie : Dosage par oxydoréduction de la solution d'acide ascorbique

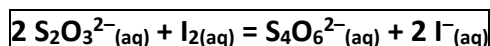
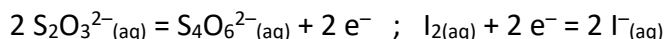
Equation de la réaction de la 1^{ère} étape



Quantité de diiode introduite lors de la 1^{ère} étape :

$$n_{\text{I}_2(\text{initial})} = C \times V = 1,0 \cdot 10^{-3} \times 20 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Equation de la réaction de la 2^{ème} étape



Quantité de diiode dosée

D'après les coefficients de l'équation de la 2^{ème} étape

$$n_{\text{I}_2(\text{dosée})} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2} = \frac{C_3 \times V_E}{2} = \frac{2,4 \cdot 10^{-3} \times 12,9 \cdot 10^{-3}}{2} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

Quantité de diiode qui a réagit lors de l'étape 1

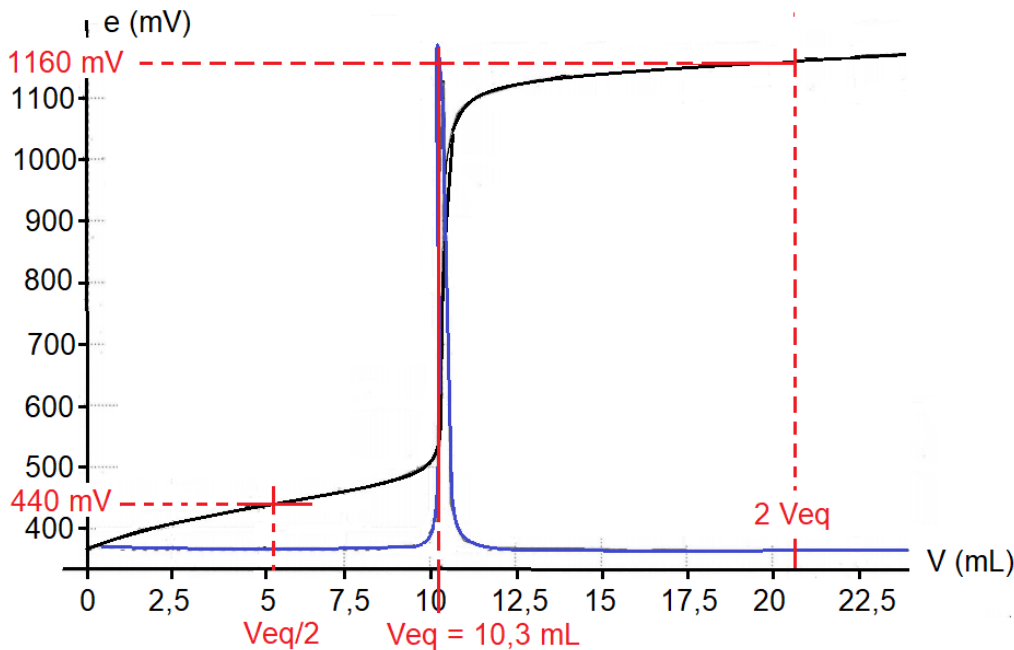
$$n_{\text{I}_2(\text{réagit})} = n_{\text{I}_2(\text{initial})} - n_{\text{I}_2(\text{dosée})} = 2,0 \cdot 10^{-5} - 1,5 \cdot 10^{-5} = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

Quantité d'acide ascorbique qui a réagit lors de l'étape 1

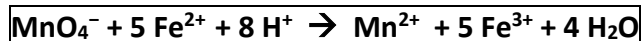
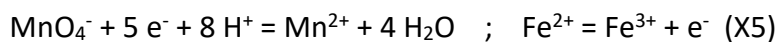
D'après les coefficients de l'équation de la 1^{ère} étape, 1 mol d'acide ascorbique réagit avec 1 mol de diiode : $n_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6} = n_{\text{I}_2} = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$

Concentration de la solution d'acide ascorbique $C_1 = \frac{n_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6}}{V_1} = \frac{5,0 \cdot 10^{-6}}{10 \cdot 10^{-3}} = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Exercice 8



Equation de la réaction de dosage



Constante d'équilibre : une réaction support d'un dosage doit être une réaction totale; il faut donc calculer la constante d'équilibre de la réaction

$$E_0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V} \quad ; \quad E_0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$$

$$\text{Constante d'équilibre de la réaction : } K = \frac{[\text{Mn}^{2+}] \times [\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-] \times [\text{Fe}^{2+}]^5 \times [\text{H}^+]^8}$$

Potentiels des électrodes:

$$E^+ = E^0 + \frac{0,06}{n} \times \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} = 1,51 + \frac{0,06}{5} \times \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E^- = E^0 + \frac{0,06}{n} \times \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} = 0,77 + \frac{0,06}{1} \times \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

À l'équilibre de la réaction, les potentiels sont identiques (la fem de la pile est donc nulle) $E^+ = E^-$

$$1,51 + \frac{0,06}{5} \times \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = 0,77 + \frac{0,06}{1} \times \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$1,51 - 0,77 = \frac{0,06}{1} \times \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} - \frac{0,06}{5} \times \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$0,74 = \frac{0,06}{1} \times \frac{5}{5} \times \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} - \frac{0,06}{5} \times \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$0,74 = \frac{0,06}{1 \times 5} \times \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} - \frac{0,06}{5} \times \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$0,74 = \frac{0,06}{5} \times \left(\log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} - \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

$$0,74 = \frac{0,06}{5} \times \left(\log \frac{\frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5}}{\frac{[\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}} \right) = \frac{0,06}{5} \times \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 \times [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5 \times [\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8} = \frac{0,06}{5} \times \log K$$

$$0,74 = 0,012 \times \log K \rightarrow \log K = \frac{0,74}{0,012} = 61,6 \rightarrow K = 10^{61,6} = \mathbf{4,0 \cdot 10^{61}} \gg \gg 10^4 \text{ la réaction est donc totale}$$

Volume versé à l'équivalence : graphiquement on trouve $V_{\text{eq}} = \mathbf{10,3 \text{ mL}}$

Concentration de la solution en ions Fe^{2+}

A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques $\frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{5} = n_{\text{MnO}_4^-}$

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{5} \times V = [\text{MnO}_4^-] \times V_{\text{eq}} \rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = \frac{5 \times [\text{MnO}_4^-] \times V_{\text{eq}}}{V} = \frac{5 \times 2,5 \cdot 10^{-2} \times 10,3}{10} = \mathbf{1,3 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}}$$

Potentiels à la demi-équivalence et à la double équivalence

La courbe donne la différence de potentiel entre l'électrode de platine et l'électrode de référence

$$e = E_{\text{Pt}} - E_{\text{calomel}} \rightarrow E_{\text{Pt}} = e + E_{\text{calomel}}$$

$$\text{À la demi-équivalence, on a } e = 0,44 \text{ V} : E_{\text{Pt}} = 0,44 + 0,244 = \mathbf{0,68 \text{ V}}$$

$$\text{A la double équivalence, on a } e = 1160 \text{ mV} = 1,16 \text{ V} : E_{\text{Pt}} = 1,16 + 0,244 = \mathbf{1,40 \text{ V}}$$

Comparaison avec les valeurs théoriques :

A la demi équivalence, on doit retrouver le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: $E_0 = 0,77 \text{ V}$

A la double équivalence, on doit retrouver le potentiel standard du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$: $E_0 = 1,51 \text{ V}$

On ne trouve pas les valeurs exactes des potentiels standards des couples à la demi-équivalence et à la double équivalence :

- Des réactions parasites modifient ces valeurs (par ex, la réaction entre les ions SO_4^{2-} venant de l'acide sulfurique et les ions Fe^{3+} abaisse le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$).

- Les écarts entre les valeurs théoriques et expérimentales peuvent aussi s'expliquer par l'existence d'une micro-intensité circulant dans le circuit (on obtient les valeurs des potentiels standards lorsque l'intensité est rigoureusement nulle)

- La cinétique (vitesse) de la réaction de transfert de charge entre les espèces réductrices et oxydantes influe également sur les valeurs des potentiels

Exercice 9

Dilution de la solution : On réalise une dilution par 10 donc le volume de la pipette jaugée doit être 10 fois plus petit que le volume de la fiole jaugée :

- On prélève 10,0 mL de la solution concentrée à l'aide d'une pipette jaugée
- On verse le prélèvement dans une fiole jaugée de 100,0 mL que l'on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Equation de la réaction : $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- = \text{Ce}^{3+}$; $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$; $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} = \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$

Equivalence du dosage : à l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques : $n_{\text{Ce}^{4+}} = n_{\text{Fe}^{2+}}$

Volume à l'équivalence : graphiquement on trouve $V_{\text{eq}} = 11,1 \text{ mL}$

Concentration des ions Fe^{2+} dans la solution S' :

$$[\text{Fe}^{2+}]_{S'} \times V_1 = [\text{Ce}^{4+}] \times V_{\text{eq}} \rightarrow [\text{Fe}^{2+}]_{S'} = \frac{[\text{Ce}^{4+}] \times V_{\text{eq}}}{V_1} = \frac{0,100 \times 11,1}{10} = \text{0,11 mol.L}^{-1}$$

Concentration des ions Fe^{2+} dans la solution S : $[\text{Fe}^{2+}]_S = 10 \times [\text{Fe}^{2+}]_{S'} = \text{1,1 mol.L}^{-1}$

Ecart-relatif $\text{ecart} = \frac{1,1 - 1,09}{1,09} \times 100 = \text{0,9\%}$

Potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: on trouve le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ à la demi-équivalence ; lorsque $V_2 = 5,6 \text{ mL}$ on a $E = 0,68 \text{ V}$

Potentiel standard du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$: on trouve le potentiel standard du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ au double de l'équivalence ; la courbe ne permet donc pas de déterminer cette valeur car il faudrait avoir la valeur du potentiel lorsque $V = 22,2 \text{ mL}$. On peut l'évaluer vers $1,4 \text{ V}$

Allure de la courbe

Avant l'équivalence, la solution contient les espèces Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} mais pas d'ions Ce^{4+} (en défaut) : le potentiel de la solution est donc dû au potentiel du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: il reste proche du potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Après l'équivalence, les ions Fe^{2+} ont disparu, les ions Ce^{4+} sont donc en excès. La solution contient

les espèces Ce^{4+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} mais pas d'ions Fe^{2+} (en défaut) : le potentiel de la solution est donc dû au potentiel du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$: il reste proche du potentiel standard du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$

À l'équivalence, le potentiel varie brusquement car la différence des potentiels standards est grande : le potentiel qui était proche du potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ se rapproche brusquement du potentiel standard du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$

