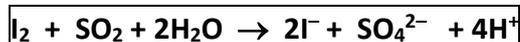


EX1/Equation de la réaction de dosageRepérage de l'équivalence

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 : $n_{I_2} = n_{SO_2}$

$$C_2 \times V_2(eq) = C_1 \times V_1 \rightarrow C_1 = \frac{C_2 \times V_2(eq)}{V_1} = \frac{1.10^{-2} \times 6,28}{20} = \boxed{3,14.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$$\text{Concentration massique : } C_m = C_1 \times M = 3,14.10^{-3} \times 64,1 = \mathbf{0,201 \text{ g.L}^{-1}} = \boxed{201 \text{ mg.L}^{-1}}$$

Expression des incertitudes

$$UC_1 = C_1 \times \sqrt{\left(\frac{UV_2(eq)}{V_2(eq)}\right)^2 + \left(\frac{UC_2}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{UV_1}{V_1}\right)^2} = 3,14.10^{-3} \times \sqrt{\left(\frac{0,05}{6,28}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{1}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{20}\right)^2} =$$

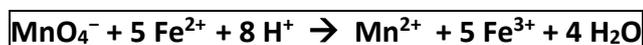
$$\mathbf{4,0897.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$$UC_m = M \times UC_1 = 64,1 \times 4,0897.10^{-5} = \mathbf{2,62.10^{-3} \text{ g.L}^{-1}}$$

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

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

Cette concentration est donc conforme à la réglementation européenne

EX2/Equation de la réaction de dosageRepérage 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 :

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

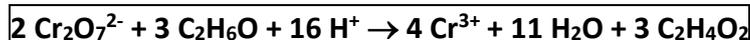
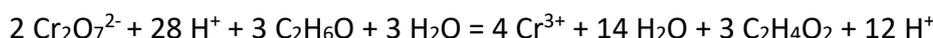
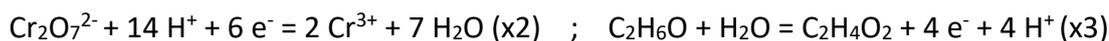
Concentration des ions Fe^{2+} dans la solution concentrée S

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 : $C = 30 \times C_1 = 30 \times 1,2 \cdot 10^{-2} = \boxed{0,36 \text{ mol.L}^{-1}}$

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

EX3/

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 : $m_{\text{éthanol}} = n_{\text{éthanol}} \times M_{\text{éthanol}}$

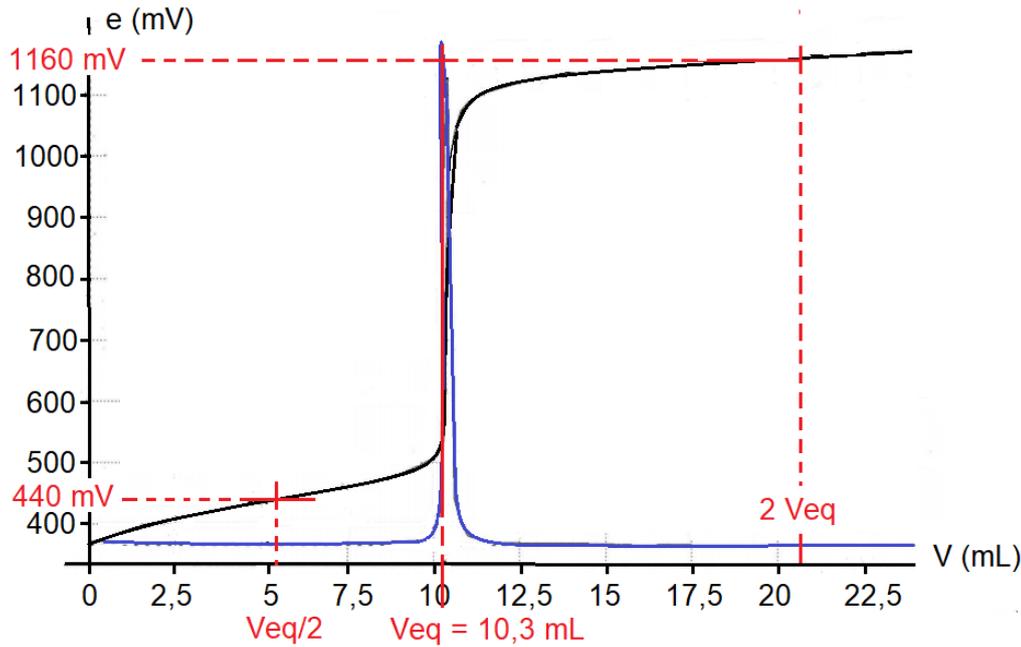
$$m_{\text{éthanol}} = C_r \times V \times M_{\text{éthanol}} = 0,72 \times 0,1 \times 46 = \boxed{3,3 \text{ g}}$$

Degré alcoolique du cidre

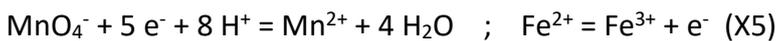
$$\text{Volume de 3,3 g d'éthanol: } V_{\text{éthanol}} = \frac{m_{\text{éthanol}}}{\rho_{\text{éthanol}}} = \frac{3,3}{0,79} = \boxed{4,2 \text{ mL}}$$

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

EX4/



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:

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

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

A 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 $\frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{5} = n_{\text{MnO}_4^-}$

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

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

EX5/

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 : $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- = \text{Ce}^{3+}$; $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$; $\boxed{\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} = \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}}$

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 $\boxed{V_{\text{eq}} = 11,1 \text{ mL}}$

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

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

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

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

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 $\boxed{E = 0,68 \text{ V}}$

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 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 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$

