

OXYDOREDUCTION

Exercice 1

On considère une pile, fonctionnant à la température et pression normale, et constitué des éléments suivants :

- Le compartiment (A) comporte une électrode de cuivre métallique plongeant dans une solution $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions cuivriques Cu^{2+} .
- Le compartiment (B) est formé par un fil de platine métallique plongeant dans une solution d'ions ferriques Fe^{3+} et d'ions ferreux Fe^{2+} ; les concentrations respectives sont $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ pour Fe^{3+} et $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour Fe^{2+} .

Les deux compartiments sont reliés par un pont salin (gel de chlorure de potassium). On relie les deux électrodes par un voltmètre.

On donne les potentiels normaux des couples $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = E_1^0 = 0,354\text{V}$ et $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = E_2^0 = 0,770\text{V}$

On prendra $RT/F = 0,06 \ln 10$

1°) Indiquer le signe des pôles de la pile formées. Quelle est la fem de la pile ?

2°) Indiquer la nature des réactions d'oxydoréduction se produisant au niveau de des électrodes. Quelle est la réaction globale et sa constante d'équilibre qui traduit le fonctionnement de la pile ainsi formée?

On reprend une pile identique avec les mêmes concentrations initiales. On amène le pH de la solution du compartiment (B) à la valeur $\text{pH} = 4$ valeur qui reste fixe, sans modification de volume.

3°) Indiquer quels sont les nouveaux constituants de la pile.

4°) Déterminer les potentiels d'électrodes ainsi que la nouvelle fem de la pile.

On donne $\text{pK}_{\text{S1}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 38$ et $\text{pK}_{\text{S2}}(\text{Fe}(\text{OH})_2) = 15,1$

Exercice 2

Dosage colorimétrique en retour

On s'intéresse à un dosage colorimétrique d'une solution de dichromate de potassium par les ions fer (II) dans un milieu sulfurique garantissant un pH très acide.

On donne les potentiels standard $E_1^0 = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,33 \text{ V}$ et $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = E_2^0 = 0,77 \text{ V}$.

En milieu acide, l'ion dichromate est orange et l'ion chrome (III) est vert, alors que l'ion Fe^{2+} est vert pâle et l'ion Fe^{3+} est jaune-orangé.

1 - Écrire l'équation bilan du titrage redox direct.

2 - Calculer sa constante d'équilibre. Cette réaction est-elle adaptée à un titrage ? Pourquoi est-elle malgré tout peu adaptée à un titrage colorimétrique ?

Pour contourner la difficulté, sans montage de potentiométrie, on effectue un dosage en retour.

Dans un bécher, on verse $V_1 = 4,0 \text{ mL}$ de la solution de dichromate de potassium dont on cherche la concentration C_1 . On y ajoute $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de fer (II) en milieu sulfurique de concentration $C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et $90,0 \text{ mL}$ d'eau. On verse ensuite par une burette une solution de permanganate de potassium de concentration $C_3 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Une coloration violette, caractéristique du permanganate en solution, apparaît lorsque $V_{3E} = 12 \text{ mL}$ ont été versés.

4 - Comment peut-on s'assurer qualitativement que les ions fer (II) ont bien été apportés en excès par rapport au dichromate ?

5 - Écrire l'équation bilan du titrage en retour.

6 - Déterminer la concentration C_1 de la solution de dichromate de potassium