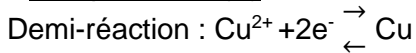


Exercice 1

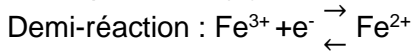
1°) Polarité de la pile

• Compartiment (A)



$$\text{Potentiel : } E_A = E^\circ_1 + 0,03 \log[\text{Cu}^{2+}] = 0,345\text{V}$$

• Compartiment (B)



$$\text{Potentiel : } E_B = E^\circ_2 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,788\text{V}$$

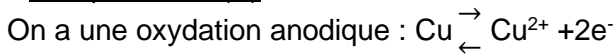
Ainsi **le pôle (+) correspond au compartiment (B) le pôle (-) au compartiment (A)**

• La fem de la pile

$$e = E_B - E_A = 0,443\text{V}$$

2°) Les réactions

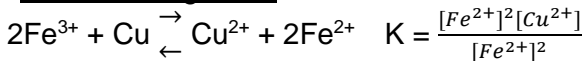
• Compartiment (A)



• Compartiment (B)



• La réaction globale



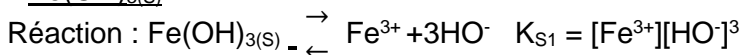
A l'équilibre la pile de débite plus : $E_A = E_B$

$$E^\circ_1 + 0,03 \log[\text{Cu}^{2+}] = E^\circ_2 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\text{Soit } \log K = \frac{E^\circ_2 - E^\circ_1}{0,03} = 13,9 \text{ ainsi } K = 10^{13,9}$$

3°) Les produits présents

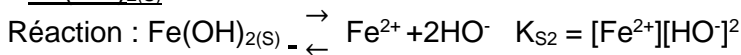
• $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$



$$\text{Le quotient de la réaction } Q = [\text{Fe}^{3+}]_0 K_e^3 / 10^{-3\text{pH}} = 2 \cdot 10^{-31} > K_{S1}$$

Il y a donc du $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$

• $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$



$$\text{Le quotient de la réaction } Q = [\text{Fe}^{2+}]_0 K_e^2 / 10^{-2\text{pH}} = 1,1 \cdot 10^{-20} < K_{S2}$$

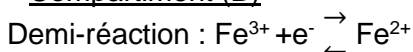
Il n'y a donc pas de $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$

4°) Les potentiels d'électrodes

• Compartiment (A)

Pas de modification $E_A = 0,345\text{V}$

• Compartiment (B)



$$\text{Potentiel : } E_B = E^\circ_2 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Or les ions Fe^{3+} sont masqués par le précipité : $[\text{Fe}^{3+}] = K_{S1} / [\text{HO}^-]^3 = K_{S1} 10^{-3\text{pH}} / K_e^3 = 1,0 \cdot 10^{-8} \text{mol.L}^{-1}$

Ainsi $E_B = 0,350\text{V}$

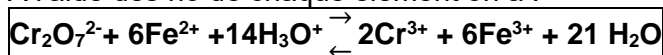
• La fem de la pile

$$e = E_B - E_A = 0,005\text{V}$$

Exercice 2

1- La réaction

A l'aide des no de chaque élément on a :



2- La constante d'équilibre

A l'équilibre il y a égalité des potentiels :

$$E_1^\circ + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] h^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = E_2^\circ + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\text{Ainsi } \log K = \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{Fe}^{2+}]^6}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] h^{14} [\text{Fe}^{3+}]^6} = \frac{6}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ)$$

$$\text{D'où } K = 10^{56}$$

Réaction de dosage

La réaction est quasi totale, elle est donc bien adaptée pour un dosage, bien sur à condition qu'elle soit rapide.

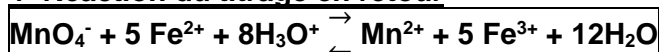
Cependant elle ne peut être facilement utilisée pour un dosage colorimétrique, en effet elle présente un mélange de réactifs orange et verts pâles pour aboutir à des produits jaune-orangés et verts.

Le changement de couleur à l'équivalence risque d'être peu visible.

3- Vérification que le fer est en excès

On peut supposé que la coloration de la solution est bien verte quand le fer est en excès.

4- Réaction du titrage en retour



5- Concentration en C_1

Lorsque la coloration du permanganate est persistante tous les électrons que peut céder le réducteur qu'est Fe(II) ont été captés.

Or les oxydants sont le permanganate et le dichromate.

$$\text{On a la relation de l'équivalence du dosage : } \underbrace{N_{\text{perm}} V_{E3} + N_{\text{dich}} V_1}_{\text{électrons captés}} = \underbrace{N_{\text{fer}} V_2}_{\text{électrons cédés}}$$

$$\text{On } N_{\text{perm}} = 5C_3, N_{\text{dich}} = 6C_1 \text{ et } N_{\text{fer}} = C_2$$

$$\text{On donc } 5C_3 V_{E3} + 6C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$\text{Ainsi } C_1 = \frac{C_2 V_2 - 5C_3 V_{E3}}{6V_1} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Remarque relation normalité concentration :

