

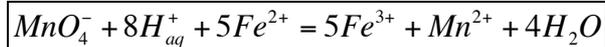
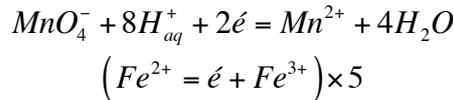
Correction Chimie : Oxydoréduction

I. Dosage d'un produit anti-mousse :

S'appropriier le problème :

D'après le document 4, nous allons réaliser un dosage direct d'oxydoréduction par manganimétrie :

La réaction est :



La constante de loi d'action de masse est : $K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 [\text{Mn}^{2+}] (\text{C}^0)^8}{[\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{MnO}_4^-] [\text{H}_3\text{O}^+]^8}$.

Elle est obtenue par l'égalité de potentiel :

$$E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}] (\text{C}^0)^8} \right) = E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log_{10} \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

$$E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}] (\text{C}^0)^8} \right) = E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log_{10} \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]^5} \right)$$

$$E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 [\text{Mn}^{2+}] (\text{C}^0)^8}{[\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{MnO}_4^-] [\text{H}_3\text{O}^+]^8} \right) = \frac{0,06}{5} \log(K)$$

$$\boxed{K = 10^{\frac{5(E^0(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - E^0(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}))}{0,06}} = 10^{\frac{5(1,51 - 0,77)}{0,06}} = 10^{61,7} \gg 10^3}$$

La constante est très élevée donc le dosage est bien quantitatif. Elle est, de plus, rapide.

A l'équivalence :

	MnO_4^-	H^+_{aq}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}
Conditions initiales	Cv_{eq}	Excès	C_0v_0	0	0
Avancement	$Cv_{eq} - \xi$	Excès	$C_0v_0 - 5\xi$	ξ	5ξ
Equilibre	0	Excès	0	ξ_{eq}	$5\xi_{eq}$

A l'équivalence, $\xi_{eq} = Cv_{eq} = \frac{C_0v_0}{5}$

Établir une stratégie de résolution (analyser) : Réfléchir sur la mise en place du protocole expérimental.

Estimation de la masse à peser :

Si on veut un volume à l'équivalence, de l'ordre de 20mL, il faut que

$$\boxed{C_0 = \frac{5Cv_{eq}}{v_0} = \frac{5(2 \cdot 10^{-2})20}{20} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

Le volume v_0 étant mesuré avec la pipette de 20,0 mL.

Il est prélevé dans la fiole de 100mL dans laquelle on aura dissous la masse m de sel dans l'acide sulfurique car la réaction doit être en milieu acide.

Le nombre de moles dans la fiole est donc : $n = C_0V_{fiole} = 1 \cdot 10^{-1} \times 0,1 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mole}$

Sachant d'après le document 2, la masse molaire est $278,014 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, il vient : $m = 2,78 \text{ g}$ à peser.

Mettre en œuvre la stratégie (réaliser) :

Protocole :

A l'aide de la balance, peser précisément une masse m de sel de l'ordre de 1,5g.

Verser cette masse dans la fiole jaugée, et compéter à 100 mL avec la solution d'acide sulfurique car on doit travailler en milieu acide comme l'indique le bilan de la réaction.

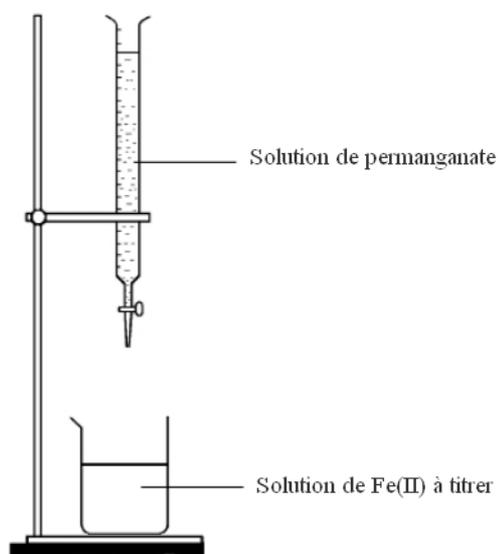
A l'aide de la pipette de 20,0 mL et de la propipette, verser 20 mL de la solution dans un bécher de 100 mL, contenant le turbulent.

Placer le bécher sur l'agitateur magnétique.

Remplir la burette avec la solution de permanganate.

Le virage est repéré par le passage d'une solution vert-orange à une solution violette intense.

Faire deux dosages concordants.



Détermination du pourcentage :

Pour une masse $m = 1,50\text{g}$ pesée, on mesure un volume équivalent de $v_{eq} = 10,8\text{mL}$. On en déduit

$$C_0 = \frac{5Cv_{eq}}{v_0} = \frac{5(2 \cdot 10^{-2})10,8}{20} = 0,54 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Nous avons un nombre de moles dans la fiole de $n = C_0 V_{fiole} = 0,54 \cdot 10^{-1} \times 0,1 = 0,54 \cdot 10^{-2} \text{ mole}$

Valider :

Sur l'étiquette, il est indiqué que le sulfate de Fe(II) est heptahydraté ce qui correspond en fait à une masse molaire de $278,014 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$: On a donc une masse $m = 1,50\text{g}$ ce qui est bien en accord avec la masse pesée.

Toutefois, si la masse trouvée est plus faible, le fer (II) s'est oxydé en fer (III) au contact de l'air : $4\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$.

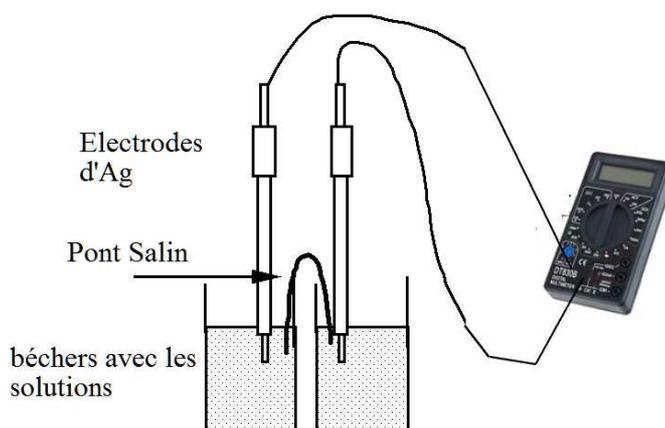
II. Mesures du pKs pour AgCl :

Établir une stratégie de résolution (analyser) : Réfléchir sur la mise en place du protocole expérimental.

On constitue la pile suivante à 25°C:

- le compartiment A comporte une électrode d'argent plongeant dans une solution contenant une solution de nitrate d'argent $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans un bécher de 50 mL.

- le compartiment B comporte une électrode d'argent plongeant dans une solution contenant une solution d'acide chlorhydrique, $C = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de nitrate d'argent. Verser d'abord d'acide puis quelques gouttes de Ag^+ afin de négliger les variations de volume et telle sorte que le précipité apparaisse. (Bécher de 50 mL)



Dans le compartiment A, $E_A = E^0(Ag^+ / Ag) + 0,06 \log \left(\frac{[Ag^+]_A}{C^0} \right)$

Dans le compartiment B, $E_B = E^0(Ag^+ / Ag) + 0,06 \log \left(\frac{[Ag^+]_B}{C^0} \right) = E^0(Ag^+ / Ag) + 0,06 \log \left(\frac{K_s C^0}{[Cl^-]_B} \right)$

La différence de potentielle est :

$$U = E_A - E_B = 0,06 \log \left(\frac{[Cl^-]_B [Ag^+]_A}{K_s (C^0)^2} \right) = 0,06 \left(\log \left(\frac{[Cl^-]_B [Ag^+]_A}{(C^0)^2} \right) + pK_s \right)$$

Connaissant les concentrations, on déduit la valeur du K_s à partir de la mesure de U .

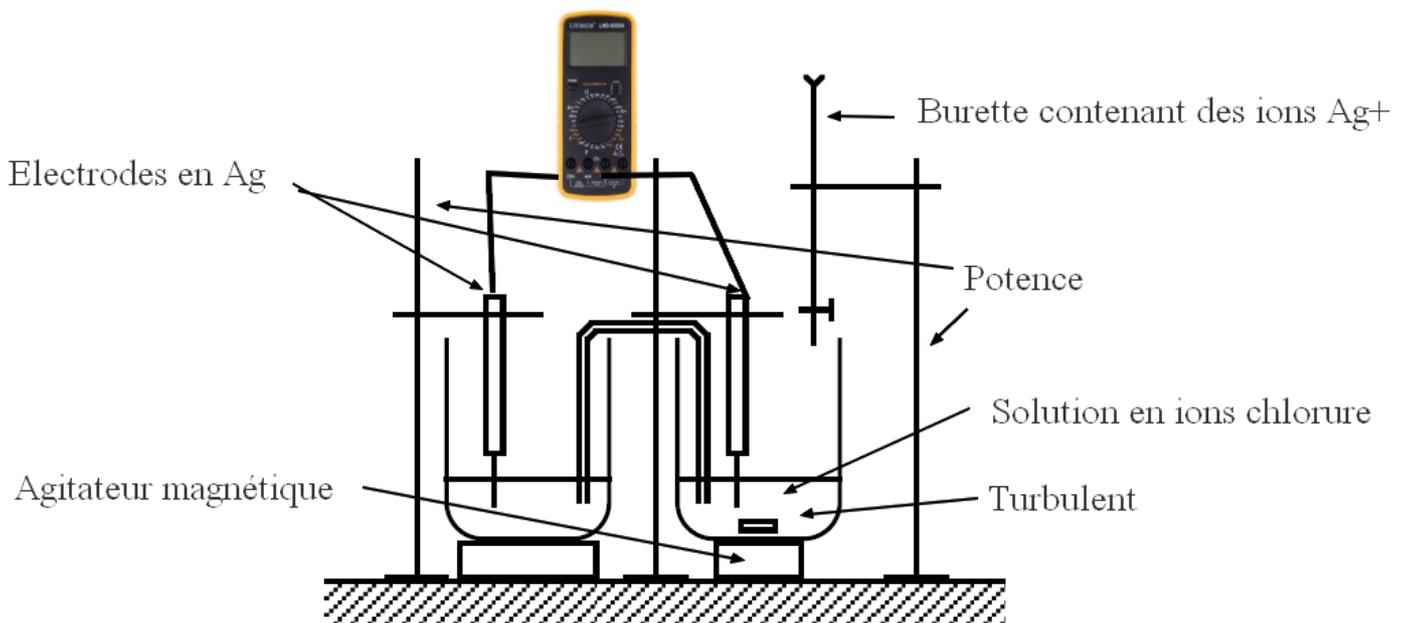
Valider :

On mesure au voltmètre $U = 470mV$. On en déduit $pK_s = \frac{U}{0,06} - \log \left(\frac{[Cl^-]_B [Ag^+]_A}{(C^0)^2} \right) = \frac{0,470}{0,06} + 2 = 9,8$ ce

qui est en accord avec la valeur des tables.

2.2 Par dosage potentiométrique d'une solution de NaCl :

Établir une stratégie de résolution (analyser) : Réfléchir sur la mise en place du protocole expérimental.



On constitue la pile suivante à 25°C:

- Le compartiment A comporte une électrode d'argent plongeant dans une solution contenant une solution de nitrate d'argent $C=1,00.10^{-2}.mol.L^{-1}$ dans un bécher de 50 mL qui sert de référence :

$$E_A = E^0(Ag^+ / Ag) + 0,06 \log \left(\frac{[Ag^+]_A}{C^0} \right) = 0,68V$$

On ne peut utiliser une électrode au calomel car elle serait endommagée par la formation d'un précipité au niveau de l'extrémité.

- Le compartiment B comporte une électrode d'argent plongeant dans une solution contenant une solution de chlorure de sodium de concentration C_0 . On verse ensuite la solution nitrate d'argent $C=1,00.10^{-2}.mol.L^{-1}$ et on mesure la différence de potentielle qui diminue avec le volume avec un saut au voisinage de l'équivalence.

Valider :

On trace le graphe E(v).

La réaction de précipitation est : $Ag^+ + Cl^- = AgCl \downarrow$

	Ag^+	Cl^-	$AgCl \downarrow$
Quantité introduite	Cv_{eq}	C_0V_0	0
Equilibre	$Cv_{eq} - \xi_{eq}$	$C_0V_0 - \xi_{eq}$	////////////////////

A l'équivalence, les réactifs sont dans des proportions stœchiométriques : $\xi_{eq} = Cv_{eq} = C_0V_0$.

A l'équivalence, $[Cl^-]_{eq} = [Ag^+]_{eq} = \sqrt{K_s} C^0$.

La valeur mesurée par la méthode des tangentes ou de la dérivée est $v_{eq}=22,3$ mL. La concentration en ions

chlorure est : $C_0 = \frac{Cv_{eq}}{V_0} = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

A l'équivalence, les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques :

$$E_A = E^0(Ag^+ / Ag) + 0,06 \log \left(\frac{[Ag^+]_A}{C^0} \right) \text{ et}$$

$$E_B = E^0(Ag^+ / Ag) + 0,06 \log \left(\frac{[Ag^+]_B}{C^0} \right) = E^0(Ag^+ / Ag) - 0,03 pKs$$

$$\text{Alors } U = E_A - E_B = E_A = 0,06 \log \left(\frac{[Ag^+]_A}{C^0} \right) + 0,03 pKs$$

$$\text{On lit sur le graphe, } U = 0,172V \text{ alors } pKs = \frac{1}{0,03} \left(U - 0,06 \log \left(\frac{[Ag^+]_A}{C^0} \right) \right) = \frac{1}{0,03} (0,172 + 0,06 \times 2) = 9,7$$

On trouve une valeur plus faible mais concordante.

