

IC9 – Oxydoréduction

I Constante d'équilibre et dosage

On fait réagir les ions Ce^{4+} sur les ions Fe^{2+} .

- 1) Écrire l'équation-bilan de la réaction. Donner l'expression de sa constante d'équilibre K
- 2) Écrire la condition d'équilibre.
- 3) En regroupant les termes logarithmiques, exprimer $\log(K)$ en fonction des potentiels standard. Calculer K . En déduire que le dosage des ions fer (II) par un sel cerrique (Ce^{4+}) est quantitatif.
- 4) Préciser un montage permettant la mesure du potentiel de la solution au cours du titrage.
- 5) Calculer le potentiel $E_{\text{éq}}$ de la solution au point équivalent.

Données : Pour le couple :

- (Ce^{4+}/Ce^{3+}) : $E_1^\circ = 1,70 \text{ V}$

- (Fe^{3+}/Fe^{2+}) : $E_2^\circ = 0,77 \text{ V}$

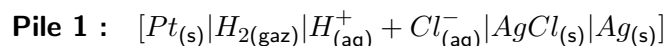
II Mesure du pK_e de l'eau [d'après ENSTIM 2007]

1) L'eau pure est le siège d'une réaction d'autoprotolyse. Écrire l'équation de cette réaction. Quelle est la constante d'équilibre correspondante ?

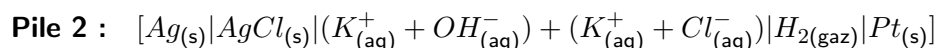
2) Dans une solution aqueuse saturée en chlorure d'argent et dans laquelle plonge une lame d'argent, le couple redox (Ag^+/Ag^0) existe sous les formes ($Ag_{(\text{aq})}^+/Ag_{(\text{s})}$) et ($AgCl_{(\text{s})}/Ag_{(\text{s})}$).

Établir que le potentiel standard du deuxième couple redox a pour valeur : $E_{(AgCl/Ag)}^\circ \simeq 0,222 \text{ V}$

• On cherche à déterminer la valeur du pK_e de l'eau pure, supposée inconnue. On construit pour cela deux piles :



où la pression en dihydrogène est de $P(H_2) = 1 \text{ bar}$ et la concentration en acide chlorhydrique vaut $C_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.



où la pression en dihydrogène est de $P(H_2) = 1 \text{ bar}$ et les concentrations en hydroxyde de potassium et en chlorure de potassium valent $C_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le chlorure d'argent est très peu soluble dans la solution avec laquelle il est en contact.

3) On s'intéresse d'abord à la pile 1.

3.a) Identifier les couples redox présents et écrire les demi-équations rédox envisageables à chacune des électrodes de la pile 1.

3.b) Donner l'expression du potentiel de chaque électrode en fonction de C_0 et des constantes thermodynamiques fournies. Applications numériques

3.c) Indiquer le pôle positif de la pile 1 et donner l'expression de la force électromotrice (f.é.m.) e_1 de la pile 1 en fonction de C_0 et des constantes thermodynamiques fournies.

4) On s'intéresse à la pile 2.

4.a) identifier les couples redox présents et écrire les demi-équations rédox envisageables à chacune des électrodes de la pile 2.

4.b) Donner l'expression du potentiel de chaque électrode en fonction de C_0 , des constantes thermodynamiques fournies et de pK_e .

4.c) Indiquer le pôle positif de la pile 2 et donner l'expression de la force électromotrice (f.é.m.) e_2 de la pile 2 en fonction de C_0 , des constantes thermodynamiques fournies et de pK_e .

5) Les piles sont reliées par leurs électrodes d'argent.

La mesure de la force électromotrice de la pile double donne $e = 0,472 \text{ V}$ à 25°C .

5.a) Exprimer e en fonction de e_1 et e_2 .

5.b) En déduire la valeur du pK_e de l'eau à cette température et comparer à la valeur connue à 25°C .

Données :**• Potentiels rédox standard à 25°C :**

- couple $H_{(\text{aq})}^+/H_{2(\text{g})}$: $E_{(H^+/H_2)}^\circ = 0,00 \text{ V}$

- couple $Ag_{(\text{aq})}^+/Ag_{(\text{s})}$: $E_{(Ag^+/Ag)}^\circ = 0,80 \text{ V}$

On prendra : $\frac{RT}{\mathcal{F}} \cdot \ln(X) = 0,059 \cdot \log(X)$

• Produit de solubilité de $AgCl_{(\text{s})}$ à 25°C : $pK_s = 9,8$

• Produit ionique de l'eau à 25°C : $pK_e = 14,0$

I Constante d'équilibre et dosage

On fait réagir les ions Ce^{4+} sur les ions Fe^{2+} .

$$1) \quad \boxed{Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}} \quad \text{et} \quad \boxed{K = \frac{[Fe^{3+}]_{\text{éq}}[Ce^{3+}]_{\text{éq}}}{[Fe^{2+}]_{\text{éq}}[Ce^{4+}]_{\text{éq}}}}$$

2) À l'équilibre, les potentiels des deux couples sont égaux :

$$\boxed{E_1^\circ + \frac{0,06}{1} \cdot \log \left(\frac{[Ce^{4+}]_{\text{éq}}}{[Ce^{3+}]_{\text{éq}}} \right) = E_2^\circ + \frac{0,06}{1} \cdot \log \left(\frac{[Fe^{3+}]_{\text{éq}}}{[Fe^{2+}]_{\text{éq}}} \right)}$$

3) En réarrangeant les termes :

$$E_1^\circ - E_2^\circ = 0,06 \cdot \log \left(\frac{[Fe^{3+}]_{\text{éq}}[Ce^{3+}]_{\text{éq}}}{[Fe^{2+}]_{\text{éq}}[Ce^{4+}]_{\text{éq}}} \right) = 0,06 \cdot \log(K) \Rightarrow \boxed{\log(K) = \frac{E_1^\circ - E_2^\circ}{0,06}}$$

$$\Rightarrow \boxed{K = 10^{\frac{E_1^\circ - E_2^\circ}{0,06}} = 3,2 \cdot 10^{15} \gg 1} \quad \text{Le dosage est donc quantitatif.}$$

4) cf. TP : • deux électrodes :

- une électrode de référence (p.ex. au calomel)

- une électrode de mesure qui ne réagit pas avec les espèces présentes (platine par exemple).

• Les deux électrodes peuvent être dans des compartiments différents ; alors, ajouter un pont salin.

• Un millivoltmètre reliant les deux électrodes et permettant la mesure de la différence de potentiel.

- Enfin, le réactif titrant (ici Ce^{4+}) ajouté goutte à goutte à la solution de Fe^{2+} à l'aide d'une burette graduée (la solution étant agitée régulièrement).

5) • À l'équivalence du titrage, les réactifs ont été introduits en proportions stoechiométriques, et les produits sont donc apparus en proportions stoechiométriques. On a donc :

$$\frac{[Fe^{2+}]_{\text{équiv}}}{1} = \frac{[Ce^{4+}]_{\text{équiv}}}{1} \quad \text{et} \quad \frac{[Fe^{3+}]_{\text{équiv}}}{1} = \frac{[Ce^{3+}]_{\text{équiv}}}{1}$$

• Ces concentrations ne sont pas connues, mais l'astuce consiste à dire que, comme le potentiel de la solution est unique à l'équilibre, et donc à l'équivalence (qui est un équilibre particulier) :

$$E(Fe^{3+}/Fe^{2+})_{\text{équiv}} = E(Ce^{4+}/Ce^{3+})_{\text{équiv}} = E_{\text{équiv}}$$

$$\Rightarrow E_{\text{équiv}} = \frac{1 \cdot E(Fe^{3+}/Fe^{2+})_{\text{équiv}} + 1 \cdot E(Ce^{4+}/Ce^{3+})_{\text{équiv}}}{2}$$

Or :

$$E(Fe^{3+}/Fe^{2+})_{\text{équiv}} + E(Ce^{4+}/Ce^{3+})_{\text{équiv}} = E_2^\circ + E_1^\circ + 0,06 \cdot \log \left(\frac{[Fe^{3+}]_{\text{éq}} \cdot [Ce^{4+}]_{\text{éq}}}{[Fe^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [Ce^{3+}]_{\text{éq}}} \right) = E_2^\circ + E_1^\circ$$

$$\text{Soit : } \boxed{E_{\text{équiv}} = \frac{E_2^\circ + E_1^\circ}{2} = 1,24 \text{ V}}$$

II Mesure du pK_e de l'eau pure [d'après ENSTIM 2007]

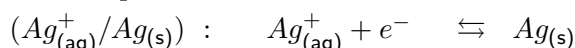
1)

• Le pK_e est associé à l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau : $\boxed{2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-}$

• La constante d'équilibre de l'autoprotolyse de l'eau s'écrit : $\boxed{K_e = [H_3O^+][HO^-]}$

2) • Puisque la solution est saturée en chlorure d'argent, on a l'équilibre de solubilisation : $AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ régié par la constante d'équilibre $K_s = [Ag^+][Cl^-]$.

• Les demi-équations redox associées aux deux couples ($Ag_{(aq)}^+/Ag_{(s)}$) et ($AgCl_{(s)}/Ag_{(s)}$) sont :



• Le potentiel du couple (Ag^+/Ag^0) peut donc s'écrire :

$$\begin{aligned}
 E_{Ag} = E_{(Ag^+/Ag^0)} &= E_{(AgCl/Ag)} = E_{(AgCl/Ag)}^\circ + \frac{0,059}{1} \cdot \log\left(\frac{1}{[Cl^-]}\right) \\
 &= E_{(Ag^+/Ag)} = E_{(Ag^+/Ag)}^\circ + \frac{0,059}{1} \cdot \log[Ag^+] \\
 &= E_{(Ag^+/Ag)}^\circ + \frac{0,059}{1} \cdot \log\left(\frac{K_s}{[Cl^-]}\right) \\
 &= \underbrace{E_{(Ag^+/Ag)}^\circ - 0,059 \cdot pK_s}_{E_{(AgCl/Ag)}^\circ} + 0,059 \cdot \log\left(\frac{1}{[Cl^-]}\right) \\
 &\Rightarrow \boxed{E_{(AgCl/Ag)}^\circ = E_{(Ag^+/Ag)}^\circ - 0,059 \cdot pK_s \simeq 0,222 \text{ V}}
 \end{aligned}$$

- 3.a)** • À l'électrode de platine se trouve le couple $(H_{(aq)}^+/H_{2(g)})$: $\boxed{2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2}$
 • À l'électrode d'argent se trouve le couple $(AgCl_{(s)}/Ag_{(s)})$: $\boxed{AgCl_{(s)} + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)} + Cl^-}$

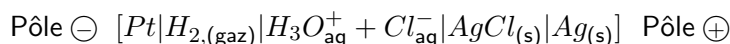
3.b) • Le potentiel de l'électrode de platine de la pile 1 est donc :

$$\boxed{E_{Pt}^1 = E_{(H^+/H_2)}^1 = E_{(H^+/H_2)}^\circ + \frac{0,059}{2} \cdot \log\left(\frac{[H^+]^2}{P(H_2)}\right) = 0,059 \cdot \log C_0 = -0,177 \text{ V}}$$

• Puisque le chlorure d'argent existe au niveau de l'électrode d'argent, on a l'équilibre de solubilisation (cf. **2**)), et le potentiel de l'électrode d'argent de la pile 1 est donc :

$$\begin{aligned}
 E_{Ag}^1 &= E_{(Ag^+/Ag^0)}^1 \\
 &= E_{(AgCl/Ag)}^1 = E_{(AgCl/Ag)}^\circ + \frac{0,059}{1} \cdot \log\left(\frac{1}{[Cl^-]}\right) \\
 &= E_{(Ag^+/Ag)}^1 = E_{(Ag^+/Ag)}^\circ + \frac{0,059}{1} \cdot \log[Ag^+] \\
 &= E_{(Ag^+/Ag)}^\circ + \frac{0,059}{1} \cdot \log\left(\frac{K_s}{[Cl^-]}\right) \\
 &\Rightarrow \boxed{E_{Ag}^1 = \underbrace{E_{(Ag^+/Ag)}^\circ - 0,059 \cdot pK_s}_{E_{(AgCl/Ag)}^\circ \simeq 0,222 \text{ V}} - 0,059 \cdot \log C_0 \simeq 0,399 \text{ V}}
 \end{aligned}$$

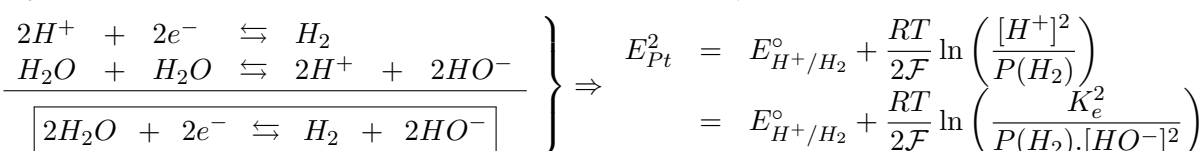
3.c) • Comme $E_{Ag}^1 > E_{Pt}^1$ on en déduit les polarités de la pile :



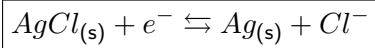
• Force électromotrice de la pile :

$$\begin{aligned}
 e_1 &= E_{\oplus}^1 - E_{\ominus}^1 = E_{Ag}^1 - E_{Pt}^1 = E_{(AgCl/Ag)} - E_{(H^+/H_2)} \\
 &= 0,222 - 2 \times 0,059 \cdot \log C_0 \\
 &= 0,222 - 2 \times 0,059 \cdot \log(10^{-3}) \Rightarrow \boxed{e_1 = 0,576 \text{ V}}
 \end{aligned}$$

4.a) • À l'électrode de platine on a toujours le couple H^+/H_2 , mais en milieu basique :



- À l'électrode d'argent, on a la même demi-équation redox que dans la première pile :



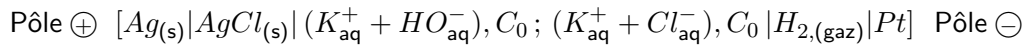
- 4.b)** • Le potentiel de l'électrode de platine de la pile 2 est donc, à $25^\circ C$:

$$\boxed{E_{Pt}^2 = -0,059.pK_e + 0,059.pC_0}$$

- Le potentiel de l'électrode d'argent de la pile 2 est donc : $E_{Ag}^2 = E_{AgCl/Ag}^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{1}{[Cl^-]} \right)$

soit, à $25^\circ C$: $\boxed{E_{Ag}^2 = E_{AgCl/Ag}^\circ + 0,059.pC_0}$

- 4.c)** Comme $E_{Pt}^2 = E_{\ominus}^2 < E_{Ag}^2 = E_{\oplus}^2$, on observe les mêmes polarités mais l'électrolyte est basique :



- La f.é.m de la seconde pile est :

$$\boxed{e_2 = E_{\oplus}^2 - E_{\ominus}^2 = E_{AgCl/Ag}^\circ + 0,059.pK_e = E_{(Ag^+/Ag)}^\circ - 0,059.pK_s + 0,059.pK_e}$$

5.a/b)

La f.é.m est alors $\boxed{e = e_2 - e_1} = (0,059.pK_e - 0,354) V = 0,472 V$, on en déduit $\boxed{pK_e = 14}$.
On travaille bien à $25^\circ C$.