

Ex 4 Contrôle d'alcoolémie

Peu après avoir consommé, l'alcool (éthanol de formule $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) passe dans le sang au niveau de l'intestin grêle. Ensuite, des échanges gazeux s'effectuent dans les alvéoles pulmonaires : le sang se charge en dioxygène et se libère du dioxyde de carbone ainsi que d'une partie de l'alcool. Ces vapeurs sont expirées dans l'air avec une concentration en alcool 2100 fois inférieure à celle du sang.

Les alcootests jetables sont constitués d'un sachet gonflable de capacité 1 L et d'un tube en verre contenant des cristaux jaunes de dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en milieu acide. Ceux-ci se colorent en vert au contact de l'alcool.

1. Ecrire l'équation responsable du changement de couleur.

2. Quelle est l'espèce oxydée, quelle est l'espèce réduite ?

3. Calculer la constante d'équilibre de la réaction. Commenter.

3.1. Déterminer la quantité de matière d'alcool expirée par litre d'air dans l'hypothèse d'une alcoolémie de 0,50 g d'alcool par litre de sang.

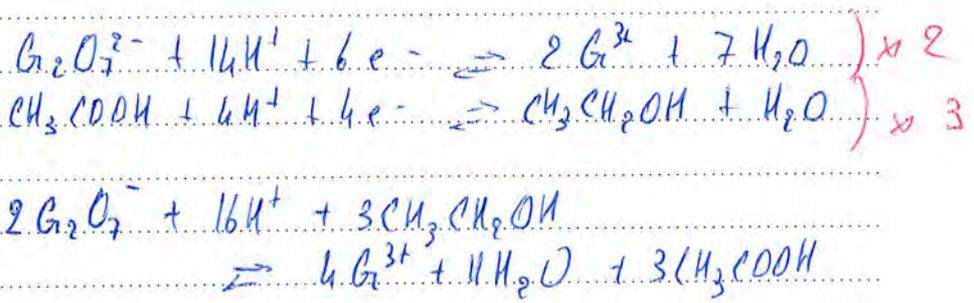
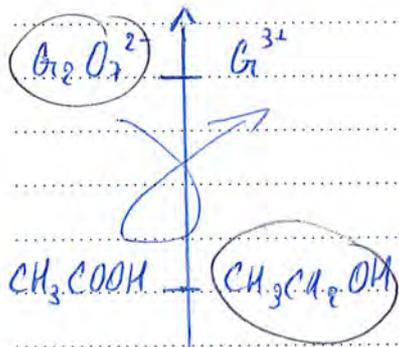
3.2. En déduire la masse de dichromate de potassium devant être placée avant le trait de jauge afin que celui-ci indique le seuil limite des 0,50 g d'alcool par litre de sang.

Données :

- * $E_1^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$
- * $E_2^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 0,19 \text{ V}$
- * $M_C = 12,0 \text{ g/mol}$
- * $M_H = 1,0 \text{ g/mol}$
- * $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g/mol}$
- * $M_{\text{Cr}} = 52,0 \text{ g/mol}$

gel de silice en support.
 Les cristaux sont totalement solubles dans ce gel.

Réaction favorisée $K \gg 1$



② Alcool = réducteur
 ions dichromate = oxydant

③ A l'équilibre, on égalise les potentiels

$$E_1^\circ + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = E_2^\circ + \frac{0,06}{4} \log \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]^3}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]}$$

$$E_1^\circ - E_2^\circ = \frac{0,06}{12} \log(K) \quad K = 10^{128}$$

réaction totale

④ Dans le sang 0,50 g/L $c_m = \frac{0,50}{2100} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ g/L}$

Concentration molaire $c = \frac{c_m}{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}$ $c = 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$

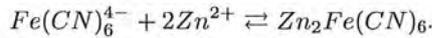
46 g/mol

Ex 3 Déplacement par précipitation

On donne le potentiel standard du couple $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$: $E_1^0 = 0,35$ V et celui du couple I_2/I^- : $E_2^0 = 0,62$ V.

1. Les ions hexacyanoferrate (III) $Fe(CN)_6^{3-}$ peuvent-ils oxyder les ions iodure I^- ?

2. Lorsqu'on introduit du chlorure de zinc $ZnCl_2$ dans la solution, il se forme le précipité $Zn_2Fe(CN)_6$ selon l'équation

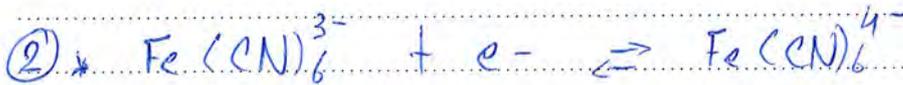


Le produit de solubilité du précipité vérifie l'équation $pK_s = 15,4$.

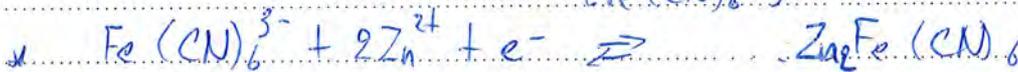
2.1. Calculer le potentiel standard du nouveau couple $Fe(CN)_6^{3-}/Zn_2Fe(CN)_6$ noté E_3^0 .

2.2. L'oxydation est-elle maintenant possible? Ecrire l'équation de la réaction observée?

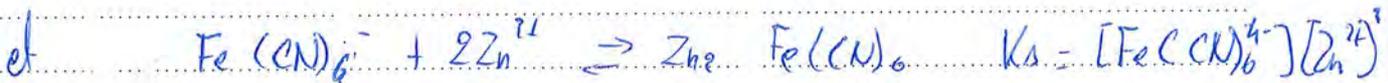
2.3. Comment le visualiser expérimentalement?



$$E_1 = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$$



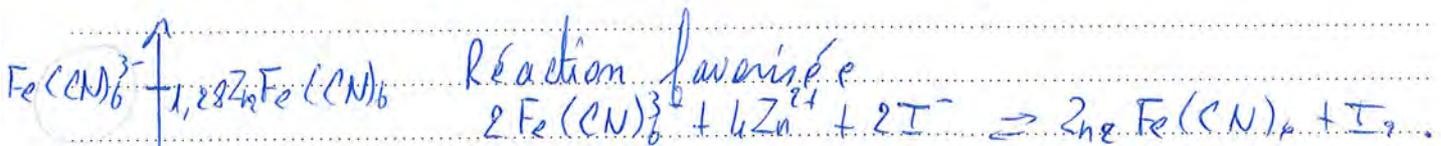
$$E_3 = E_3^0 + 0,06 \log \frac{[Fe(CN)_6^{3-}][Zn^{2+}]^2}{[Zn_2Fe(CN)_6]}$$



Unité du potentiel

$$E_1^0 + 0,06 \log \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]} = E_3^0 + 0,06 \log K_s \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe(CN)_6^{4-}]}$$

d'où $E_3^0 = E_1^0 + 0,06 pK_s$ $E_3^0 = 1,28$ V.



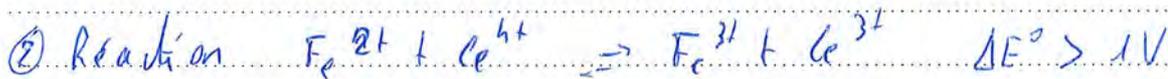
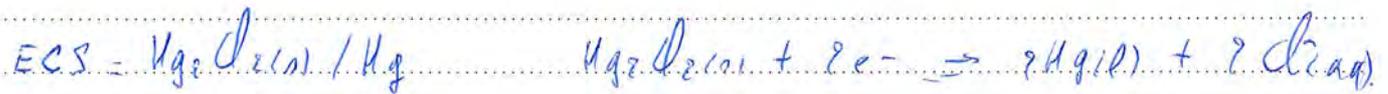
②.3 Apparition du diode = coloration brune about d'empois d'amidon \rightarrow devient bleu foncé en présence de diode.

Ex 6 Titrage

On place $V_0 = 10$ mL d'une solution de sulfate de fer(II) (Fe^{2+} , SO_4^{2-}) de concentration C_0 à déterminer dans un bécher. On y plonge une électrode de platine et une électrode au calomel saturé reliées à un voltmètre. Dans la burette, on introduit une solution de sulfate cérique (Ce^{4+} , $2SO_4^{2-}$) de concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

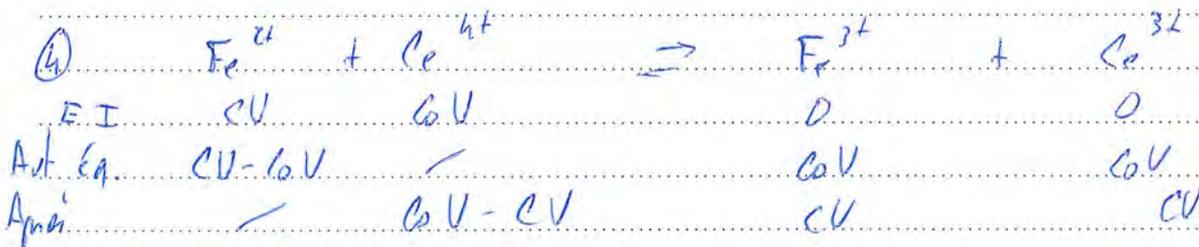
1. Comment mesure-t-on le potentiel E de la solution ?
 2. Comment justifier l'utilisation de cette réaction pour un titrage ?
 3. On détermine $V_{eq} = 7,3$ mL. Déterminer la concentration C_0 .
 4. Donner les expressions du potentiel avant et après l'équivalence en fonction des potentiels standard C , V , et de C_0 où V est le volume de solution titrante versé.
 5. Quelle est la valeur du potentiel de l'électrode de platine à la demi-équivalence ? Commenter.
- * $E_1^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77$ V.
 * $E_2^{\circ}(Ce^{4+}/Ce^{3+}) = 1,74$ V.

① Electrode de platine = indicatrice de potentiel
 ECS = potentiel fixe \Rightarrow fém de la pile



\hookrightarrow de plus réaction rapide.

③ Equivalence $C_0 V_{eq} = CV$ $C_0 = 1,4 \cdot 10^{-3}$ mol/L



Av. $E = E_1^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{CV - C_0V}{C_0V} \right)^{-1}$

Après $E = E_2^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{C_0V - CV}{CV} \right)$

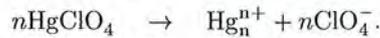
⑤ $1/2$ équivalence $E = E_1^{\circ}$

\Rightarrow détermination graphique.

Ex 2 Pile de concentration

Une pile de concentration est une pile dans laquelle les deux demi-piles sont constituées des mêmes couples mais avec des concentrations différentes en espèces dissoutes.

* La demi-pile A contient du mercure liquide au contact d'une solution acide (pour éviter l'hydrolyse des ions mercure (I)) de perchlorate de mercure (I) de concentration $c_1 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L en ions perchlorate ClO_4^- provenant de



* La demi-pile B contient du mercure liquide au contact d'une solution acide (pour éviter l'hydrolyse des ions mercure (I)) de perchlorate de mercure (I) de concentration $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L en ions perchlorate ClO_4^-

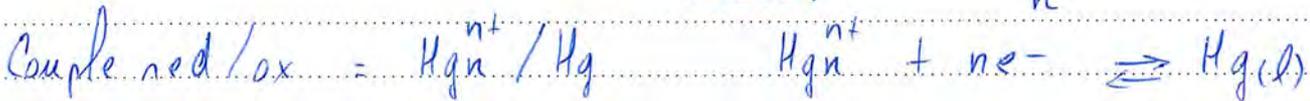
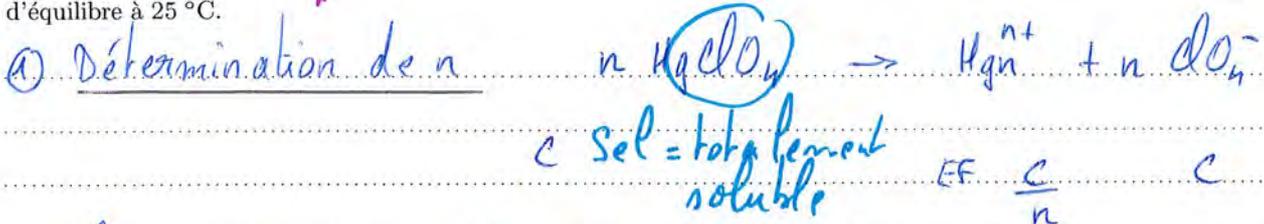
Les deux demi-piles sont reliées par un pont salin supposé ne pas introduire de différence de potentiel entre les demi-piles. A 25 °C, on mesure la fém de la pile $e = E_B - E_A = 18,2 \cdot 10^{-3}$ V

1. Déterminer n (n est un entier).

2. On donne à 25 °C : $E_1^\circ(\text{Hg}_n^{n+}/\text{Hg}) = 0,798$ V et $E_2^\circ(\text{Hg}_n^{n+}/\text{Hg}_n^{n+}) = 0,91$ V.

Calculer $E_3^\circ(\text{Hg}_n^{n+}/\text{Hg})$.

3. En solution les ions Hg_n^{n+} réagissent avec le mercure liquide Hg pour donner des ions Hg_n^{n+} . Calculer la constante d'équilibre à 25 °C.



$$E_i = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log [\text{Hg}_n^{n+}]_i \quad i = A \text{ ou } B$$

$$e = E_B - E_A = \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Hg}_n^{n+}]_A}{[\text{Hg}_n^{n+}]_B} = \frac{0,06}{n} \log \frac{c_1/n}{c_2/n}$$

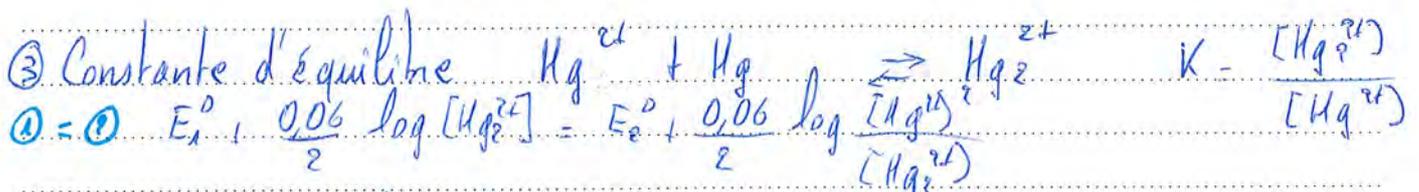
$$n = \frac{0,06}{e} \log \left(\frac{c_1}{c_2} \right)^{-1} \quad n = 2$$

② Unicité du potentiel



$$E_1 = E_2 = E_3 \quad \text{ou encore} \quad 2E_3 = E_1 + E_2 \quad E_3^\circ = \frac{E_1^\circ + E_2^\circ}{2}$$

$$E_3^\circ = 0,85 \text{ V}$$

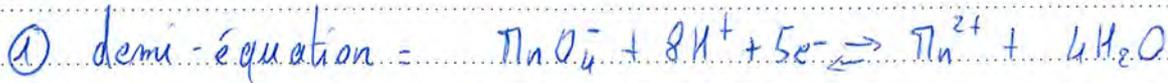


$$E_2^\circ - E_1^\circ = \frac{0,06}{2} \log K^2 \quad K = 73,6$$

Ex | Influence du pH

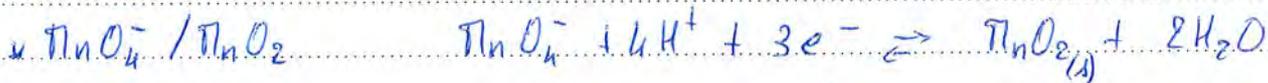
On considère le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

- Calculer le potentiel standard de ce couple sachant que $E_1^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 1,70 \text{ V}$ et $E_1^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$.
- Le potentiel apparent est le terme dans l'expression de Nernst qui regroupe le potentiel standard et un terme dépendant du pH.
 - Donner l'expression du potentiel standard apparent $E_1^{\circ'}$ pour le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.
 - Comment varie le pouvoir oxydant des ions permanganate en fonction du pH?



$$E_3 = E_3^\circ + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] h^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

calcul du potentiel standard



$$E_1 = E_1^\circ + \frac{0,06}{3} \log [\text{MnO}_4^-] h^4$$



$$E_2 = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{h^4}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

On imagine un équilibre avec les 3 couples

⇒ les potentiels sont égaux $E_1 = E_2 = E_3$.

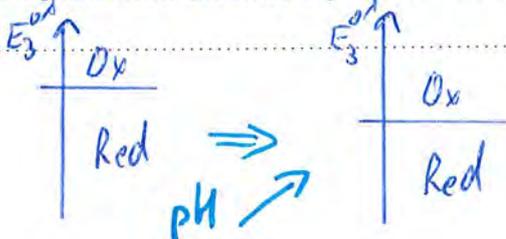
ou directement combinaison linéaire $5E_3 = 2E_2 + 3E_1$

On identifie $E_3^\circ = \frac{2E_2^\circ + 3E_1^\circ}{5}$ $E_3^\circ = 1,51 \text{ V}$

②-1 $E_3 = E_3^\circ - 0,096 \text{ pH} + 0,012 \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$

$E_3^{\circ'}$ potentiel standard apparent

②-2 quand le pH augmente $E_3^{\circ'}$ diminue ⇒ le pouvoir oxydant des ions permanganate diminue.



Ex 5 Titrage des ions ferreux

On souhaite effectuer le dosage du chlorure de fer (II) par le dichromate de potassium.

On donne à 25 °C et à $pH = 0$:

- ◇ $E_1^{\circ}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$,
- ◇ $E_2^{\circ}(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,41 \text{ V}$,
- ◇ $E_3^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$,
- ◇ $E_4^{\circ}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$,

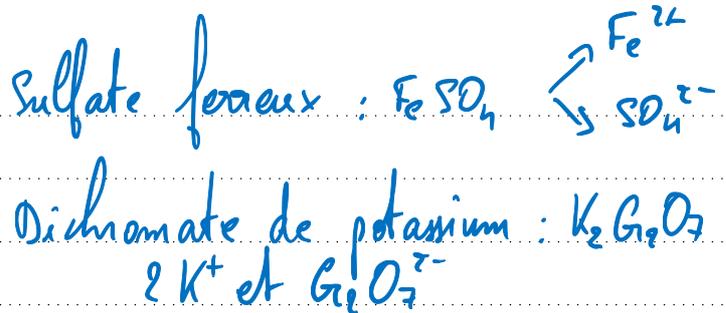
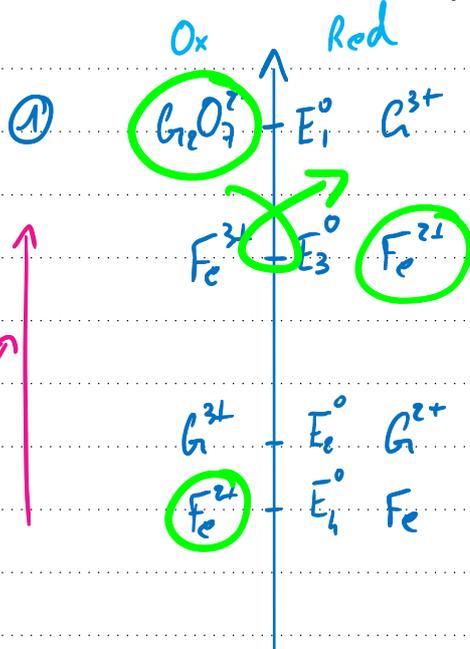
Partie n°1: Réaction de titrage

1. Quels sont les couples rédox qui interviennent lors de cette réaction d'oxydoréduction, les réactifs étant le sulfate ferreux et le dichromate de potassium ?
2. Ecrire les demi-équations électroniques correspondant à chaque couple rédox.
3. En déduire l'équation de la réaction de titrage rédox et calculer sa constante d'équilibre. Conclure.

Partie n°2: Titrage potentiométrique

On prend 10 mL d'une solution de chlorure de fer (II) de concentration $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ en milieu acide (acide sulfurique) et on ajoute 90 mL d'eau. On verse ensuite un volume V d'une solution de dichromate de potassium de concentration c contenue dans une burette. On mesure la fem e entre une électrode de platine plongeant dans la solution et une électrode au calomel saturée. On en déduit le potentiel E de l'électrode de platine.

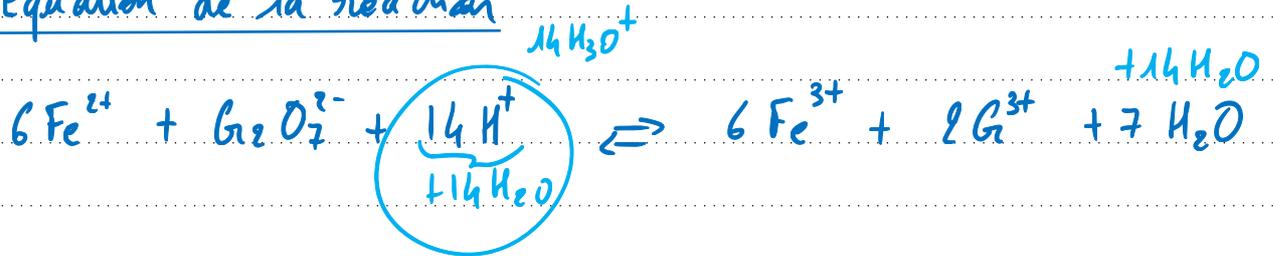
4. Faire un schéma du montage.
5. Soit $V_{\text{eq}} = 10 \text{ mL}$ le volume V versé à l'équivalence. Calculer c .
6. Quelles sont les valeurs du potentiel E de l'électrode de platine pour $V = 0, 3, 5, 7, 10, 15, 20 \text{ mL}$. On tiendra compte de la dilution.
7. Donner l'allure de la courbe $E = f(V)$.



$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est un oxydant - Il réagit avec Fe^{2+} qui joue le rôle de réducteur \Rightarrow couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.



③ Equation de la réaction



Constante d'équilibre : $K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}^6 [\text{Cr}^{3+}]_{\text{eq}}^2}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}^6 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{eq}} h^{14}}$

Formule de Nernst =

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

$$E_3 = E_3^0 + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right)$$

Unité des potentiels - Dans le bécha : $E_1 = E_3$

$$E_1^0 + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] h^{14}} \right) = E_3^0 + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^6}{[\text{Fe}^{3+}]^6}$$

$$E_3^0 - E_1^0 = \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[\text{Cr}^{3+}]_{\text{eq}}^2 [\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}}^6}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{eq}} h^{14} [\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}}^6} \right)$$

K

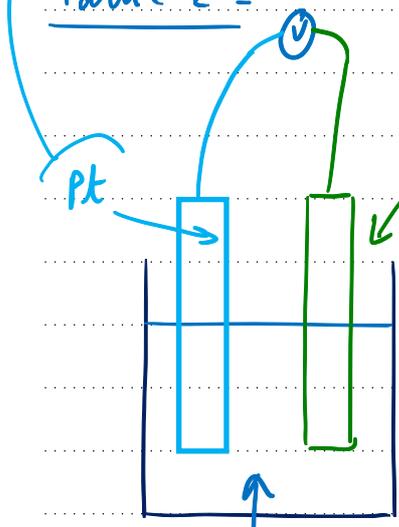
$$\log K = \frac{6}{0,06} (E_3^0 - E_1^0) \quad \log K = 56$$

OK pour un dosage.

$$K = 10^{56} \gg 1$$

Réaction
quasi-totale

Partie 2 = métal inerte = assure la conduction électrique dans le circuit sans réagir avec les couples redox.



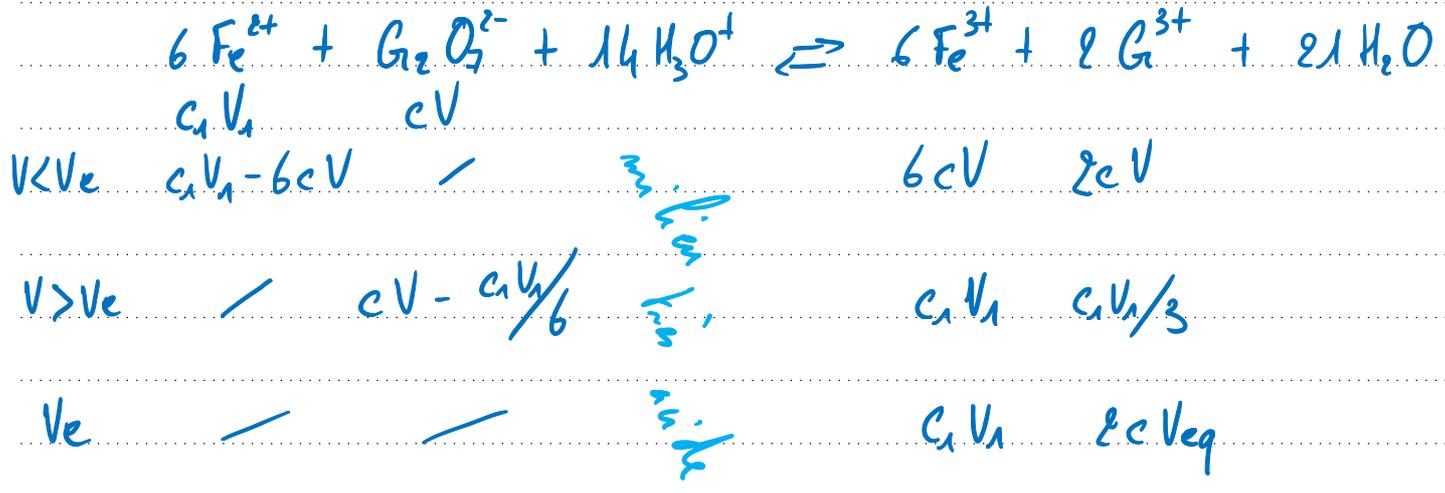
ECS) Electrode de réf (Electrode au calomel saturé).

Le voltmètre affiche

$$U = E_{Pt} - E_{ECS}$$

H_3O^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , $G_2O_7^{2-}$, G^{3+}
 SO_4^{2-} , Cl^- , K^+

⑤ Equivalence :



A l'équivalence = $c_1 V_1 = 6 c V_{eq}$ $c = \frac{c_1}{6} \frac{V_1}{V_{eq}}$

$c = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

* $V < V_e$

$$U = E_{pt} - E_{ECS} = E_3^{\circ} + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} - E_{ECS}$$

$$U = E_1^{\circ} + 0,06 \log \frac{6cV}{c_1V_1 - 6cV} - E_{ECS} \text{ et } c_1V_1 = 6cV_{eq}$$

$$U = E_1^{\circ} + 0,06 \log \left(\frac{V}{V_e - V} \right) - E_{ECS}$$

Rq = on peut introduire $x = \frac{V}{V_e}$

$$\frac{1}{2} \text{ équivalence} = V = \frac{V_e}{2}$$

$$U = E_1^{\circ} - E_{ECS}$$

* $V > V_{eq}$

$$U = E_1^{\circ} + \frac{0,06}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2 h^{14}} - E_{ECS} \text{ et } h = 1 \text{ mol/l}$$

$$U = E_1^{\circ} + \frac{0,06}{6} \log \frac{cV - cV_{eq}}{V_0 + V} - E_{ECS} \text{ et } V_0 = 100 \text{ mL}$$
$$\frac{(2cV_{eq})^2}{(V_0 + V)^2}$$

$$U = E_1^{\circ} + \frac{0,06}{6} \log \frac{(cV - cV_{eq})(V_0 + V)}{4(cV_{eq})^2} - E_{ECS}$$

Rq = pas de relation particulière à la double équivalence.

* $V = V_{eq}$ $6 [Cr_2O_7^{2-}] = [Fe^{2+}]$

$$3 [Cr^{3+}] = [Fe^{3+}] \text{ et}$$

$$\begin{cases} [Cr^{3+}] = \frac{2cV_{eq}}{V_0 + V_{eq}} \\ [Fe^{3+}] = \frac{6cV_{eq}}{V_0 + V_{eq}} \end{cases}$$

Le potentiel de la solution est donné par les 2 couples :

$$E_{pt} = E_3^\circ + 0,06 \log \frac{6cV_{eq}}{(V_0 + V_{eq}) [Fe^{2+}]_{eq}} = E_3^\circ + \frac{0,06}{6} \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}]_{eq}}{\left(\frac{2cV_{eq}}{V_0 + V_{eq}}\right)^2 h^p}$$

$$7E_{pt} = E_3 + 6E_1 = E_3^\circ + 6E_1^\circ + 0,06 \log \frac{6cV_{eq} [Cr_2O_7^{2-}]_{eq}}{(V_0 + V_{eq}) (Fe^{2+})_{eq} \left(\frac{2cV_{eq}}{V_0 + V_{eq}}\right)^2 h^p}$$

$$7E_{pt} = E_3^\circ + 6E_1^\circ + 0,06 \log \frac{(V_0 + V_{eq})}{4cV_{eq}} \quad \text{et } h = 1 \text{ mol/l}$$

Ainsi, on aura à l'équivalence :

$$U = E_{pt,eq} - E_{EES}$$

Remarque : ici le potentiel à l'équivalence n'est pas une combinaison linéaire des potentiels standards (il faudrait que l'élément oxydé/réduit des 2 couples ait la même atomarité).

On n'a pas non plus E_1° à la double équivalence.

V(ml)	E(V)
0,05	0,63
3	0,75
5	0,77
7	0,79
10	1,27
15	1,35
20	1,35

