

Bibliographie : Florilège de X expérimentale ; Daumarie
(manip p.218 et p.247)
(Des expériences de la famille Rédox ; Cachau - Heneillat)
(manip p.305) (pas utile ds cette leçon)
L'oxydoreduction ; Sarrazin et Verdaguer
(p.81 + petits détails)

Prérequis

- Oxydoreduction
- réaction de complexation et de précipitation
- diagramme $i-E$
- électrodes (1^{er}, 2nd et 3^e)
- dosages potentiométrique

Plan de la leçon

I La potentiométrie comme contrôle de qualité

- 1°) Un exemple simple : Ce^{4+} et Fe^{2+}
- 2°) Dosage expérimental
- 3°) Pourquoi ça marche ?

II Doser pour caractériser une réaction

- 1°) Retour sur Ce^{4+} et Fe^{3+}
- 2°) Suivre d'une réaction de complexation

Introduction

Cours précédent =
· dosages colorimétrique
· oxydoreduction

Question/Problématique: ^{Comment} ~~comment~~ utiliser l'outil potentiel électrique pour suivre une réaction chimique? Et notamment pour effectuer des titrages.

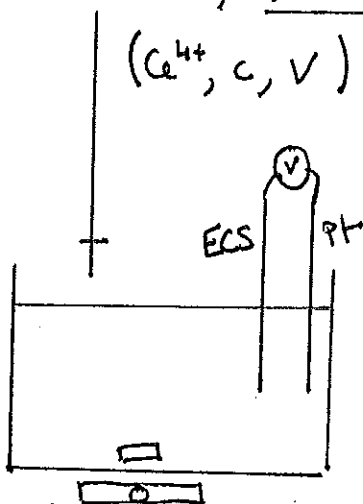
Réponse et but de ce cours: ~~Ceci~~. Grâce à la formule du potentiel de Nernst → donner et détailler
→ On peut titrer.
→ On peut même obtenir d'autres informations sur une réaction.

I. La potentiométrie pour contrôler.

Question: Peut-on faire un dosage par suivi potentiométrique?

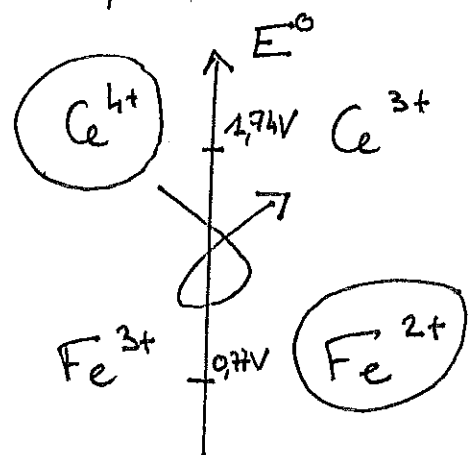
1°) Un exemple simple: dosage de Fe^{2+} par Ce^{4+}

(Ce^{4+} , c, V)

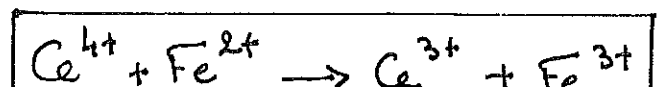


→ écrire les demi-ég.

(Fe^{2+} , c_0 , V_0)



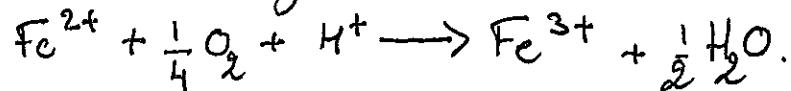
La réaction de dosage est donc:



Est-ce bien une réaction de dosage?

- quantitative $\longrightarrow$ O.K. car $\Delta E^0 > 0,25V$
(du coup $K = e^{\frac{\Delta E^0}{0,059}} > 10^4$)
- Rapide $\longrightarrow$ Avenir exp.
- unique $\longrightarrow$ pas complètement vrai...
- équivalence détectable $\longrightarrow$ Colorimétrie ou potentiométrie
(C'est l'objet de la leçon)

Une solution de Fe^{2+} s'oxyde lentement au contact de O_2 :



Cette réaction étant lente, elle n'influe pas directement le titrage.
Mais la solution vieillit et on peut trouver $[Fe^{2+}]_{titré} < annoncé$.

TRANSITION: On fait maintenant le suivi potentiométrique de cette réaction et on va voir ce qu'il se passe!
On interprétera ensuite.

2°) Dosage expérimentale

Protocole utilisé: [Daumarie] p 218

[JFLM 2] p 259

(+ lecture LC 27 de 2010/2011 par Christophe et Michaël)

- électrode de référence: ECS.
- électrode inerte chimiquement: Platine
- Les solutions sont acidifiées à l'acide sulfurique afin d'éviter la formation de précipités d'hydroxyde $Fe(OH)_2$ et $Co(OH)_2$

$\longrightarrow$ pH ≈ 0 ou 1 $\Rightarrow$ GANTS (en plus des lunettes)

Solutions utilisées:

4

Ce^{4+} : si on a de la chance, on a une solution toute faite de sulfate de Cérium(IV). Sinon, on regarde [Daumane p218].

Fe^{2+} : solution à fabriquer à partir du sel de Mohr.
↳ [Daumane]

On essaye de s'arranger pour que les concentrations soient du même ordre de grandeur.

Rem: Qu'est-ce que le sel de Mohr?

→ solide ionique hydraté $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
utile pour conserver Fe^{2+} car il est moins oxydé par l'air que ce dernier ou que FeSO_4 .

⇒ faire quelques points et mettre en évidence l'équivalence

Trouver l'équivalence avec la méthode de la dérivée
et relever les points V_E ; $\frac{V_E}{2}$; $2V_E$.

incertitude: ~~Δ~~ $\Delta V_E \simeq$ ~~Δ~~ graduation de la burette.
 $\Delta E \simeq$ dernier digit + variation du voltmètre

$V_E = (\quad \pm \quad) \text{ mL}$
$\frac{V_E}{2} = (\quad \pm \quad) \text{ mL} ; \quad E = (\quad \pm \quad) \text{ mV}$
$2V_E = (\quad \pm \quad) \text{ mL} ; \quad E = (\quad \pm \quad) \text{ mV}$

pourquoi pas E à l'équivalence ⇒ courbe trop raide. même trop incertaine.

ici: stoechiométrie évidente → $C_0 = \frac{C V_E}{V_0}$

$$C_0 = (\quad \pm \quad) \text{ mol.L}^{-1}$$

incertitude: $(\Delta C_0)^2 = \frac{\Delta C^2}{C^2} + \frac{\Delta V_E^2}{V_E^2} + \frac{\Delta V_0^2}{V_0^2}$

3°) Pourquoi ça marche? Analyse

4

→ tableau d'avancement ⊕ calcul du potentiel (Nernst)

$V < V_E$:		Fe^{2+}	$+ Ce^{4+}$	$\rightarrow$	Fe^{3+}	$+ Ce^{3+}$
EI		$6V_0$	cV		0	0
EF		$6V_0 - cV$	ε		cV	cV

à cause du fait que $[Ce^{4+}]$ est mal défini (ou très petit) il vaut mieux exprimer le potentiel grâce au couple Fe^{3+}/Fe^{2+} :

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,06 \log \frac{cV}{6V_0 - cV}$$

proche de l'équivalence, cette relation n'est plus bonne (à cause des ε ...)

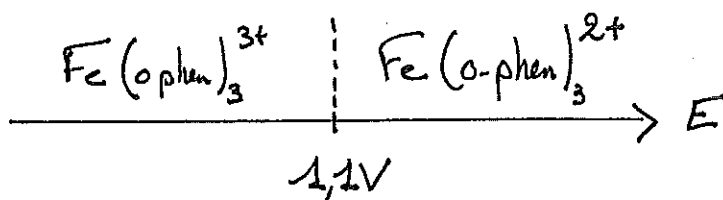
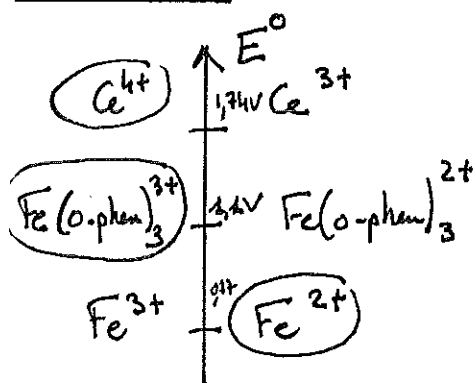
$V > V_E$:	EF :	ε	$c(V - V_E)$	cV_E	cV_E
-------------	------	---------------	--------------	--------	--------

$$E = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 + 0,06 \log \frac{c(V - V_E)}{cV_E}$$

même remarque.
On pourrait calculer E à l'équivalence. Mais, on l'a vu cela n'a aucun intérêt pratique.

→ justification du saut de potentiel.

Question: Et l'indicateur coloré (ferroïne)?



petite quantité: son équilibre s'adapte au potentiel imposé par les autres couples.

→ zone de virage adaptée.

TRANSITION:

Sur un exemple simple (stoechiométrie de la réaction trivial) nous avons pu voir que le suivi potentiométrique était un outil pratique de dosage. $\Rightarrow$ Contrôle!
Remarquons maintenant que, d'après les formules données précédemment :

$$E(V = V_E/2) = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$$

$$E(V = 2V_E) = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0$$

$\Rightarrow$ On a aussi accès à des caractéristique de la réaction. C'est ce que nous allons voir.
~~///~~

II. Dose pour caractériser une réaction

1°) Retour sur le dosage de Fe^{2+} par Ce^{4+} : potentiel standard

On a vu que théoriquement

$$E(V = V_E/2) = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$$

$$E(V = 2V_E) = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0$$

(!! il faut retrancher E_{ECS})

Si on compare les valeurs trouvées expérimentalement à celle tabulées,

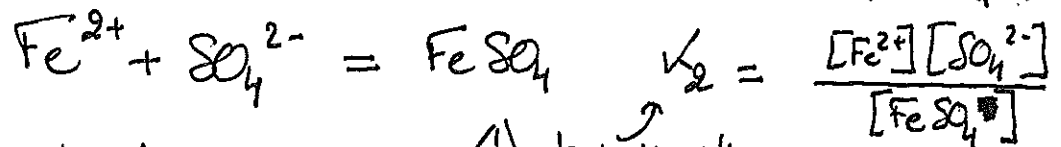
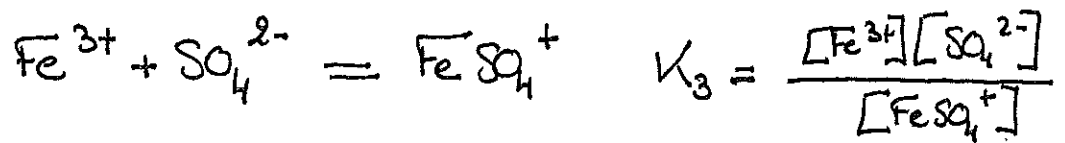
$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$ est du bon ordre de grandeur (mais différence notable).

$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0$ est vraiment différent.

Que se passe-t-il ? $\rightarrow$ [Sarrazin p 82]

Pour $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: La différence est dû à l'intervention de SO_4^{2-} qui forme avec Fe^{3+} le complexe FeSO_4^+

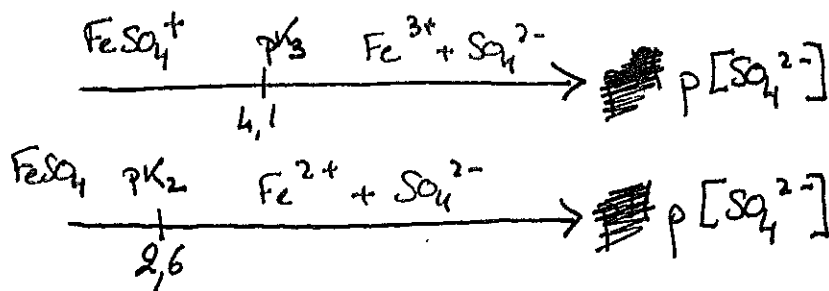
[Sarrasin p 121]



! de dissociation

Le potentiel s'écrit alors
(à $V = V_{E/2}$)

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,06 \log \left(\frac{K_3 [\text{FeSO}_4^+]}{K_2 [\text{FeSO}_4]} \right)$$



← diagramme de prédominance

Or, on s'est placé à $[\text{SO}_4^{2-}] \sim 1 \text{ mol.L}^{-1}$

donc on est en présence de FeSO_4 et FeSO_4^+

à $V = V_{E/2}$, on a la même concentration de Fe(II) et Fe(III)
d'où

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,06 \log \left(\frac{K_3}{K_2} \right)$$

$$= -pK_3 + pK_2 = -4,1 + 2,6 = -1,5$$

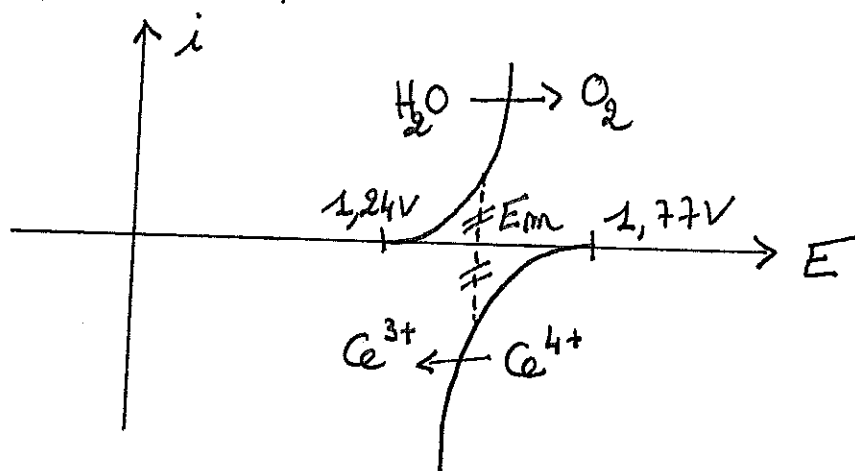
on a donc un écart de -0,09V

→ Vérifier que l'écart est correct.

pour $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$

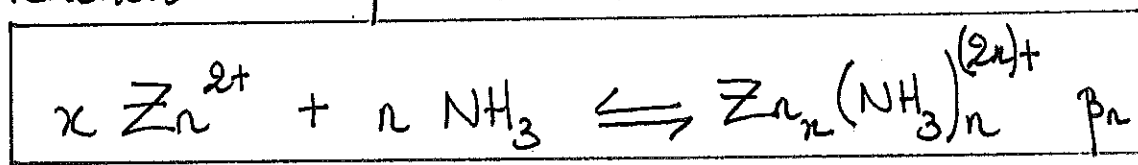
on a $E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} > E^{\circ}_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$

il va donc se faire un potentiel mixte



2°) Etude d'une réaction de complexation

Un dosage potentiométrique, comme on l'a vu, donne accès à des grandeurs sur les réactions entrant en jeu. Ici, nous souhaitons caractériser la réaction de complexation suivante:

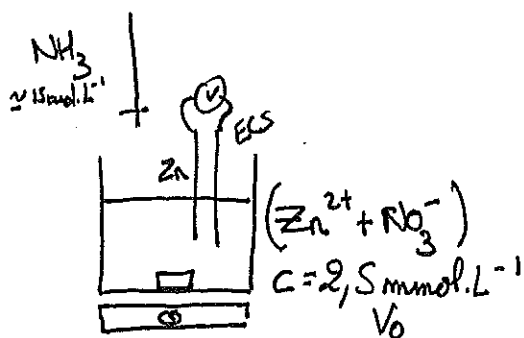


3 inconnues: x , n et la constante de réaction β_n .

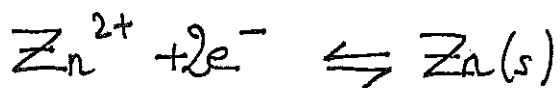
Comment observer cette réaction?

↳ On peut avoir accès à l'activité de $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ en utilisant une électrode métallique en Zn(s)

Ensuite, on observe la variation d'activité de $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}$ en fonction de l'ajout de NH_3 .



Le potentiel à l'électrode en Zn est fixé par



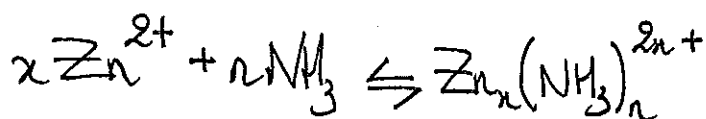
$$E = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + 0,06 \log [\text{Zn}^{2+}]$$

$\uparrow$ $= -0,80 \text{ V}$
 $\uparrow$ $2,5 \text{ mmol.L}^{-1}$

$$E(V=0 \text{ mL}) = -0,66 \text{ V.}$$

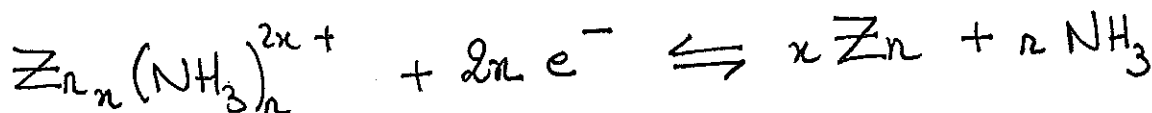
(à vérifier)

Maintenant, avec la réaction de complexation:



$$\beta_n = \frac{[\text{Zn}_x(\text{NH}_3)_n^{2x+}]}{[\text{Zn}^{2+}]^x [\text{NH}_3]^n}$$

pour le couple $\text{Zn}_x(\text{NH}_3)_n^{2x+} / \text{Zn}(s)$:



ainsi,

$$E = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,06}{2x} \log \left(\frac{[\text{Zn}_x(\text{NH}_3)_n^{2x+}]}{\beta_n [\text{NH}_3]^n} \right)$$

Comment accéder à x ?

↳ diviser $[\text{Zn}_x(\text{NH}_3)_n^{2x+}]$ par 2 à $[\text{NH}_3]$ fixé.

cf [Daumanie p245]. $\Rightarrow$ on rajoute V_0 d'eau distillé $\Rightarrow 2^{\text{ème}}$ fois de même

On obtient $E(V_0) - E(2V_0) = \frac{0,06}{2x} \log 2.$

On détermine expérimentalement α .

$$\alpha =$$

à comparer à la littérature : $\alpha = 1$.

Maintenant, pour β_n ? (et n)

→ on trace $E = f(\log [NH_3])$

car

$$E = E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} + \frac{0,06}{2n} \log \left(\frac{[]}{\beta_n} \right) - \frac{0,06}{2n} n \log [NH_3]$$

On s'assure que tout le métal est complexé en mettant NH_3 en excès.

$$\rightarrow E = E^{\circ} + \frac{0,06}{2n} \log(2.5 \cdot 10^{-3}) - \frac{0,06}{2n} \log \beta_n + \frac{0,06}{2\alpha} n pNH_3$$

→ on trace β_n et n avec une régression linéaire.