

OXYDOREDUCTION PARTIE III

TITRAGE POTENTIOMETRIQUE



OBJECTIFS

- ✓ Réaliser un titrage potentiométrique pour déterminer la concentration inconnue d'une solution.
- ✓ Comprendre ce que signifie la mesure d'un potentiel d'une solution ainsi que le principe de fonctionnement d'une électrode de référence.
- ✓ Reconnaître les couples rédox mis en jeu.

MATERIEL

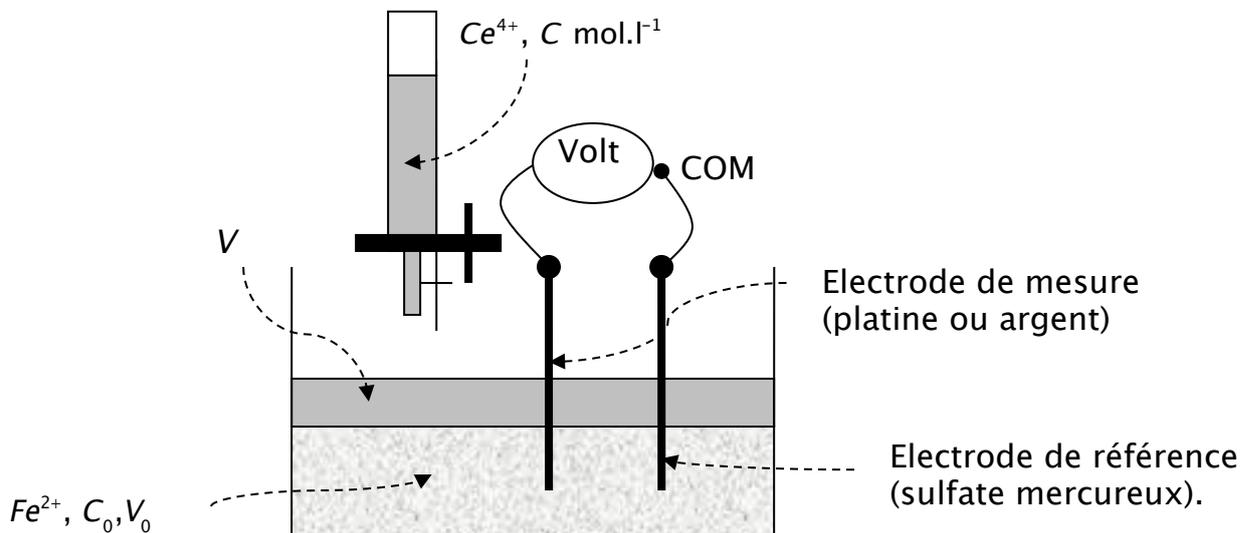
- ✓ Electrode au sulfate mercurieux plus électrode de platine (ou d'argent)
- ✓ Béchers, burette, agitateur magnétique, pipette, fiole jaugée
- ✓ Indicateur coloré: orthophénantroline
- ✓ Python

1. PRINCIPE

- L'objectif de ce TP est le titrage des ions ferreux Fe^{2+} (concentration inconnue) par les ions cerrique Ce^{4+} de concentration connue $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- Un titrage redox (comme d'autres titrages) suppose une réaction **quasi-totale** (on dit aussi quantitative), **rapide** et **unique**.
- On peut suivre cette réaction en continu par potentiométrie. On mesure la différence de potentiel (une tension) entre une électrode de platine (indiatrice du couple rédox) et une électrode de référence plongeant dans la solution (ici électrode au sulfate mercurieux). **Le voltmètre affiche :**

$$e = E_{(Ox/Red)} - E_{ref}$$

Tracer e en fonction du volume V du réactif titrant ajouté revient, à un décalage d'origine près, à tracer $E_{(Ox/Red)} = f(V)$, noté simplement E . E représente le potentiel de la solution à chaque instant, c'est-à-dire le potentiel de tout couple présent dans le milieu. On choisira usuellement celui dont les concentrations sont connues le plus facilement.



- On peut au départ se contenter d'un dosage volumétrique, avec un indicateur de fin de réaction, pour détecter le point équivalent : titrage colorimétrique. Il s'agit d'un couple rédox, dont l'une des formes, mis à l'état de trace initialement, subit une variation de couleur, par oxydation (ou réduction) au niveau du point équivalent.

1)  Quel couple redox est présent dans le bécher avant l'équivalence ? Après l'équivalence ?

2)  Vérifier que la réaction est bien totale pour permettre un titrage. Pour cela, on peut calculer la constante de réaction, dans les conditions standard, en utilisant la relation de Nernst.

Données : $E_1^0(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0.77 V$ $E_2^0(Ce^{4+} / Ce^{3+}) = 1.74 V$

Remarque importante :

Dans la formule de Nernst, les potentiels standards des couples rédox E^0 sont donnés pour un équilibrage des demi-équations rédox en milieu acide.

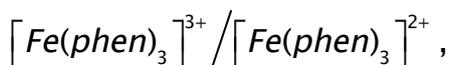
2. DOSAGE AVEC UN INDICATEUR COLORE REDOX

L'équivalence est caractérisée par un brusque saut de potentiel. Tout couple rédox dont les espèces oxydantes et réductrices ont des teintes différentes et dont le potentiel redox standard se situe au voisinage du potentiel à l'équivalence, E_{eq} , peut être utilisé comme **indicateur de fin de titrage**. C'est le cas de l'association de l'**orthophénantroline** avec les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} .

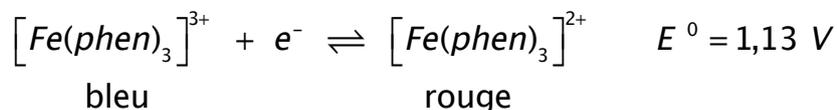
Quelques gouttes d'orthophénantroline introduites initialement dans le bécher y font apparaître une coloration rouge orangé qui y persiste jusqu'à l'équivalence.

A l'équivalence, il y a virage au bleu, couleur de $[Fe(phen)_3]^{2+}$, puis au vert par superposition de la teinte bleue du complexe et la teinte jaune de Ce^{4+} qui est alors en excès.

1)  Représenter le diagramme de prédominance du couple :



avec leur couleur respective, sachant que:



2)  Préparation du titrage.

Dans la burette:

La solution de Ce^{4+} de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ connue.

Dans le bécher:

⇒ 10 mL de la solution de Fe^{2+} de concentration $C_0 \text{ mol.L}^{-1}$ inconnue (mesure précise, avec quoi ?).

⇒ 50 mL d'eau (mesure assez précise, avec quoi ?).

⇒ 3 gouttes d'orthophénantroline (ordre de grandeur).

⇒ 2 mL d'acide sulfurique (ordre de grandeur) sauf si la solution est déjà acidifiée par les préparateurs (ce qui est toujours la cas en général).

3)  +  Effectuer le titrage et en déduire $[Fe^{2+}]$ à partir du volume V_{eq} à l'équivalence.

4)  Pourquoi faut-il acidifier la solution ?

3. DOSAGE POTENTIOMETRIQUE

1)  Préparation du titrage.

Dans la burette:

La solution de Ce^{4+} de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ connue.

Dans le bécher:

⇒ 10 mL de la solution de Fe^{2+} de concentration $C_0 \text{ mol.L}^{-1}$ inconnue (mesure précise, avec quoi ?).

⇒ 50 mL d'eau (mesure assez précise, avec quoi ?).

⇒ 3 gouttes d'orthophénantroline (ordre de grandeur).

⇒ 2 mL d'acide sulfurique (ordre de grandeur) sauf si la solution est déjà acidifiée par les préparateurs (ce qui est toujours le cas en général).

2)  Mesurer la tension e entre les électrodes en fonction du volume V de Ce^{4+} versé de 0 à $2V_{eq}$. Dresser un tableau donnant V , e et E .

Tracer sous **Python** le graphe $E = f(V)$. 

3)  En déduire $[Fe^{2+}]$ à partir du volume V_{eq} à l'équivalence.



4) Montrer que la courbe théorique a pour équation:

$$\text{avant } V_{eq} : E_{th} = E_1^0 + 0,06 \log \left[\frac{x}{1-x} \right] \text{ avec } x = \frac{V}{V_{eq}}$$

$$\text{après } V_{eq} : E_{th} = E_2^0 + 0,06 \log \left[\frac{x-1}{x} \right] \text{ avec } x = \frac{V}{V_{eq}}$$



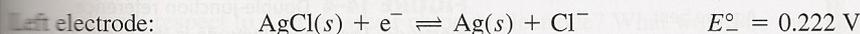
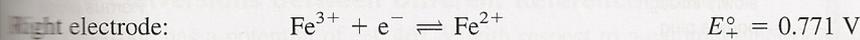
5) Avec **Python**, tracer la courbe théorique sur le même graphe que la courbe expérimentale. Comparer les valeurs de E pour $V_{eq}/2$, V_{eq} et $2V_{eq}$. Discussion, analyse.



ANNEXE I : Principe d'une électrode de référence autre que l'ESH

Suppose you want to measure the relative amounts of Fe^{2+} and Fe^{3+} in a solution. You can make this solution part of a galvanic cell by inserting a Pt wire and connecting the cell to a constant-potential half-cell by a salt bridge, as shown in Figure 14-1.

The two half-reactions (written as *reductions*) are



The electrode potentials are

$$E_+ = 0.771 - 0.05916 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right)$$

$$E_- = 0.222 - 0.05916 \log [\text{Cl}^-]$$

and the cell voltage is the difference $E_+ - E_-$:

$$E = \left\{ 0.771 - 0.05916 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right) \right\} - \{ 0.222 - 0.05916 \log [\text{Cl}^-] \}$$

But $[\text{Cl}^-]$ in the left half-cell is constant, fixed by the solubility of KCl, with which the solution is saturated. Therefore, the cell voltage changes only when the quotient $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ changes.

E_+ is the potential of the electrode attached to the positive input of the potentiometer.
 E_- is the potential of the electrode attached to the negative input of the potentiometer.

The voltage really tells us the quotient of *activities*, $\mathcal{A}_{\text{Fe}^{2+}}/\mathcal{A}_{\text{Fe}^{3+}}$. We will neglect activity coefficients and write the Nernst equation with concentrations instead of activities.

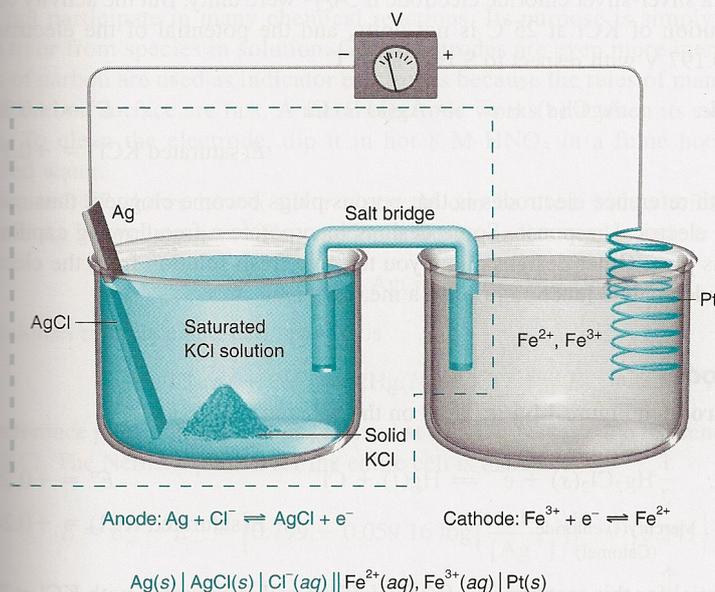


FIGURE 14-1 A galvanic cell that can be used to measure the quotient $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ in the right half-cell. The Pt wire is the *indicator electrode*, and the entire left half-cell plus salt bridge (enclosed by the dashed line) can be considered a *reference electrode*.

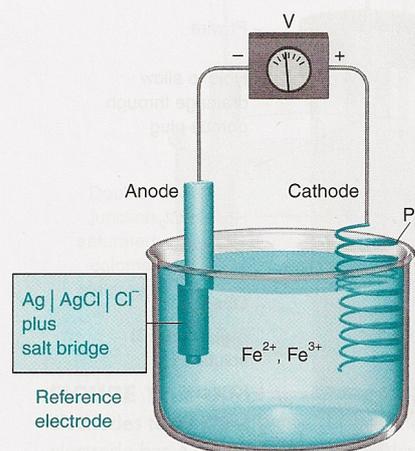
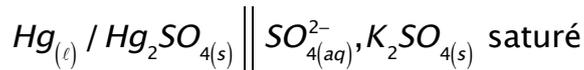


FIGURE 14-2 Another view of Figure 14-1. The contents of the dashed box in Figure 14-1 are now considered to be a reference electrode dipped into the analyte solution.

The half-cell on the left in Figure 14-1 acts as a *reference electrode*. We can picture the cell and salt bridge enclosed by the dashed line as a single unit dipped into the analyte solution, as shown in Figure 14-2. The Pt wire is the *indicator electrode*, whose potential responds to the quotient $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$. The reference electrode completes the redox reaction and provides a *constant potential* to the left side of the potentiometer. Changes in the cell voltage result from changes in the quotient $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$.

ANNEXE II : Electrode au sulfate mercurieux

L'électrode au sulfate mercurieux (mercure I) est une électrode de référence utilisée en potentiométrie pour certains dosages. Le système électrochimique de l'électrode est constitué de :



Le potentiel de cette électrode est $E^0 = 0,656 \text{ V}$ à 25°C .

Le calcul du potentiel d'électrode s'effectue de la façon suivante, à partir de l'équation de Nernst, du potentiel standard du couple Hg_2^{2+} / Hg et de la constante de solubilité du sulfate de mercure II, $Hg_2SO_{4(s)}$:



On peut alors écrire :

$$E = E^0 + 0,03 \log K_s - 0,03 \log [SO_4^{2-}]$$

$$E = E^0 - 0,03 pK_s - 0,03 \log [SO_4^{2-}]$$

En notant $E^{0'}$ le potentiel apparent :

$$E^{0'} = E^0 - 0,03 pK_s$$

Soit :

$$E^{0'} = 0,788 - 0,03 \times 6,2 = 0,602 \text{ V à } 25^\circ\text{C}$$

Cette valeur n'étant qu'un ordre de grandeur. En connaissant la concentration en ions sulfates d'une solution de $K_2SO_{4(s)}$ saturée et en tenant compte de la force ionique de la solution, on arrive à $0,656 \text{ V}$.

