

# Dosage d'oxydoréduction - Suivi potentiométrique

## I. PRINCIPE DE LA POTENTIOMETRIE

Soit une solution contenant le couple redox : Ox/Red  $a\text{Ox} + n\text{e}^- = b\text{Red}$

Le potentiel (par rapport à l'électrode standard à hydrogène) d'une électrode plongeant dans la solution contenant les espèces Ox et Red est donné par la relation de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{0,06}{n} \cdot \log \frac{[\text{ox}]^a}{[\text{red}]^b} \quad (\text{à } 25^\circ\text{C}) \text{ où } E^0 \text{ est le potentiel standard du couple redox considéré.}$$

La valeur généralement donnée pour  $E^0$ , à une température T, correspond à un milieu non complexant. En fait, le potentiel apparent d'électrode  $E^{0'}$  dépend de la nature du milieu.

Par exemple, pour le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ( $E^0 = 0,77 \text{ V}$ ), quelques valeurs sont indiquées ci-dessous.

milieu	$\text{HNO}_3$ (1 mol.L <sup>-1</sup> )	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (0,5 mol.L <sup>-1</sup> )	HCl (1 mol.L <sup>-1</sup> )
$E^{0'}$ (V)	0,73	0,68	0,65

**On associe cette électrode à une électrode de référence dont le potentiel par rapport à la solution est constant et on mesure la f.e.m. de la pile ainsi constituée.**

\*Electrodes de référence (voir cours *Equilibres d'oxydoréduction - Fiche TP pH-métrie*)

- au calomel (KCl saturé) :  $E_{\text{ref}} = 0,244 \text{ V}$  à  $25^\circ\text{C}$
- au chlorure d'argent (KCl saturé) :  $E_{\text{ref}} = 0,199 \text{ V}$  à  $25^\circ\text{C}$
- au sulfate mercurieux ( $\text{K}_2\text{SO}_4$  saturé) :  $E_{\text{ref}} = 0,656 \text{ V}$  à  $25^\circ\text{C}$

\* Electrodes indicatrices

- électrode de platine
- électrode métallique si les ions du métal considéré sont en solution.

Pour une électrode de platine, par exemple, la f.e.m. de la pile ainsi constituée est :  $E_p = E_{\text{Pt}} - E_{\text{ref}}$

A l'aide de la relation de Nernst il vient :

$$E_p = E_p^0 + \frac{0,06}{n} \cdot \log \frac{[\text{ox}]^a}{[\text{red}]^b} \quad \text{à } 25^\circ\text{C} \text{ avec } E_p^0 = E^{0'} - E_{\text{ref}} = \text{constante} \text{ (à T donnée)}$$

\*Mesure de  $E_p$

On utilise un millivoltmètre électronique de **très grande résistance d'entrée de façon à travailler dans des conditions voisines de l'équilibre** ( $I \approx 0$ ).

La mesure de la f.e.m. de la pile au fur à mesure de l'addition de réactif réagissant avec l'un des éléments du couple redox permet de suivre la variation de [ox] et [red]. Lors du dosage, la variation de  $E_p$ , très rapide au point équivalent, permet d'effectuer des titrages potentiométriques.

## II. DOSAGE D'OXYDOREDUCTION

### 1) Etude préliminaire

On réalise le dosage potentiométrique d'une solution de sel de Mohr (ions  $Fe^{2+}$ ) par une solution de permanganate (ions  $MnO_4^-$ ).

#### **A) Détermination de la concentration de la solution de Fer(II)**

- Ecrire les demi-équations électroniques relatives aux couples  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  et  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ .
- En déduire l'équation-bilan de la réaction d'oxydoréduction et déterminer sa constante d'équilibre en fonction des potentiels standards  $E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51V$  et  $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77V$ . Faire l'application numérique, conclure.
- Sachant qu'à l'équivalence, les réactifs ont été mélangés en proportions stœchiométriques, établir la relation entre  $C_1, V_1$  (concentration et volume en  $Fe^{2+}$ ) et  $C_2, V_{2eq}$  (concentration initiale et volume versé à l'équivalence en  $MnO_4^-$ ). En déduire  $C_1$ .
- Sachant que les ions  $MnO_4^-$  donnent à la solution une coloration violette et que les ions  $Mn^{2+}$  sont incolores, comment repère-t-on l'équivalence ? Justifier.

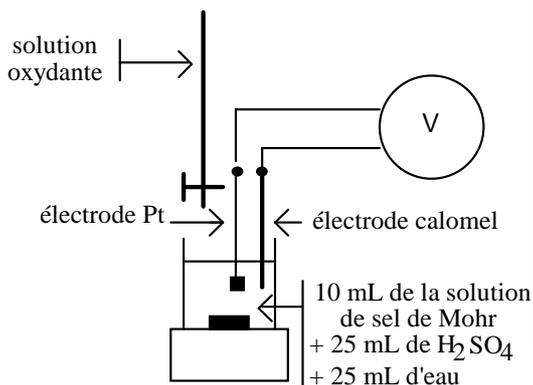
#### **B) Détermination du potentiel standard du couple $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ : $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})$**

- Faire un bilan de matière pour  $0 < V_2 < V_{2eq}$ . En déduire  $[Fe^{3+}]$  et  $[Fe^{2+}]$  en fonction de  $C_1, V_1, C_2$  et  $V_2$ .
- En déduire l'expression du potentiel de l'électrode de platine que l'on exprimera en fonction de  $x = \frac{V_2}{V_{2eq}} = \frac{C_2 V_2}{C_2 V_{2eq}}$ .
- Qu'obtient-on à la demi-équivalence ( $x=0,5$ ) ?

#### **C) Détermination du potentiel standard du couple $MnO_4^-/Mn^{2+}$ : $E^0(MnO_4^-/Mn^{2+})$**

- Faire un bilan de matière pour  $V_{2eq} < V_2$ . En déduire  $[MnO_4^-]$  et  $[Mn^{2+}]$  en fonction de  $C_2, V_2$ , et  $V_{2eq}$ .
- En déduire l'expression du potentiel de l'électrode de platine que l'on exprimera en fonction de  $x = \frac{V_2}{V_{2eq}} = \frac{C_2 V_2}{C_2 V_{2eq}}$ .
- Qu'obtient-on à la double équivalence ( $x=2$ ) (l'acide sulfurique étant très concentré on considère que  $pH=0$ ) ?

## 2) Manipulations



\*Remplir la burette avec la solution de permanganate de potassium de concentration connue  $C_2 = 0,0200 \text{ mol.L}^{-1}$

\*Mettre dans un bécher (150mL) :

- **précisément**  $V_1 = 10 \text{ mL}$  de la solution de sel de Mohr de concentration inconnue  $C_1$
- **approximativement** 25 mL d'acide sulfurique concentré
- **approximativement** 25 mL d'eau

\* Mettre en place l'agitation

- Préciser la verrerie utilisée suivant le vocabulaire employé (termes en gras).

### DOSAGE colorimétrique :

Réaliser un premier dosage rapide, sans électrodes, afin de repérer l'équivalence.

- $V_{2eq} \approx \dots$

### DOSAGE potentiométrique :

\* Constituer une pile à l'aide des deux électrodes fournies et faire afficher sa fem à l'aide du logiciel LATIS PRO.

\* Verser la solution oxydante par ajout de 0,5 mL en notant la valeur de la fem. On resserrera les ajouts au voisinage de l'équivalence.

- Tracer le graphe représentant la variation de la fem en fonction du volume de solution oxydante versée :  $E_p = f(V_2)$ . On tracera la courbe dérivée pour repérer l'équivalence.

---

## 3) Exploitation des résultats

### A) Détermination de la concentration de la solution de Fer(II)

Utiliser la relation établie dans l'étude préliminaire pour déterminer  $C_1$ .

### B) Détermination du potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ : $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$

Déterminer graphiquement la valeur de  $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$  à l'aide des conclusions de l'étude préliminaire. Comparer à la valeur théorique.

### C) Détermination du potentiel standard du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ : $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$

Déterminer graphiquement la valeur de  $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$  à l'aide des conclusions de l'étude préliminaire. Comparer à la valeur théorique.

### D) Aurait-on pu acidifier la solution par de l'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+, \text{Cl}^-$ ) ou de l'acide nitrique ( $\text{H}_3\text{O}^+, \text{NO}_3^-$ ) ?

$$E^0(\text{Cl}_2(\text{g})/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V} \quad E^0(\text{NO}_3^-/\text{NO}(\text{g})) = 0,96 \text{ V}$$

### E) Lors du dosage, la solution de permanganate doit être dans la burette et non dans le bécher. Le justifier sachant que $E^0(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$