

Première partie : propriétés basiques de la 1,10-phénanthroline

Partie expérimentale**① Protocole expérimental**

■ Le volume de la solution titrée doit être connu avec précision : il est prélevé à l'aide d'une pipette jaugée de 25 mL Ne pas oublier de noter la tolérance constructeur notée sur la pipette.

Remarque : les pipettes mises à disposition étaient des pipettes 2 traits .

■ **Suivi pH –métrique :****Première question : matériel à utiliser ?**

la mesure du pH nécessite impérativement une électrode de verre comme électrode de mesure (ou électrode indicatrice) .

Cette électrode est facilement identifiable : elle a une extrémité sphérique.

Cette électrode doit être associée à une électrode de référence , la mesure réalisée est celle d'une ddp entre les deux électrodes .

<p>Au labo , 2 possibilités sont envisageables :</p> <p>Association d'une électrode de verre simple à une électrode au calomel saturé ou utilisation d'une électrode de verre combinée (association verre –référence AgCl /Ag dans le même corps)</p>	<p>Electrode de verre simple</p> 	<p>Electrode de verre combinée</p> <p>2 fils métalliques ...</p> 
---	---	---

► Repérer quelle est la nature de l'électrode de verre fournie ...

Lors des 2 séances , l'électrode fournie était une électrode de verre combinée.

Autre question à se poser : faut-il étalonner le pH-mètre ?

Un des attendus du TP étant la détermination des valeurs de pK_a , les valeurs de pH doivent être précises :

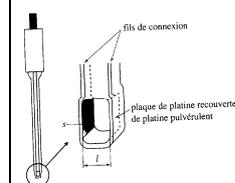
l'étalonnage du pH- mètre est nécessaire

■ **Suivi conductimétrique :****Première question : matériel à utiliser ?**

la mesure de la conductivité de la solution nécessite une cellule de conductimétrie .

Ce n'est pas une électrode !

Elle est facilement reconnaissable ...

**Autre question , comme pour le pH-mètre : faut-il étalonner le conductimètre ?**

Les valeurs de conductivité ne nécessitant pas d'être connues ,

L'étalonnage du conductimètre n'est pas nécessaire .

② **Montage** : Bien placer l'électrode de verre combinée et la cellule de conductimétrie sur le support (...même s'il n'est pas très adapté pour tous les postes !)

Rincer à l'eau distillée et essuyer électrode de verre et cellule de conductimétrie .

S'assurer qu'il n'y a pas de bulle d'air emprisonnée dans la cellule .

S'assurer que l'électrode de verre et la cellule sont bien immergées ; pour cela il est préférable d'utiliser un *petit bécher à col étroit*

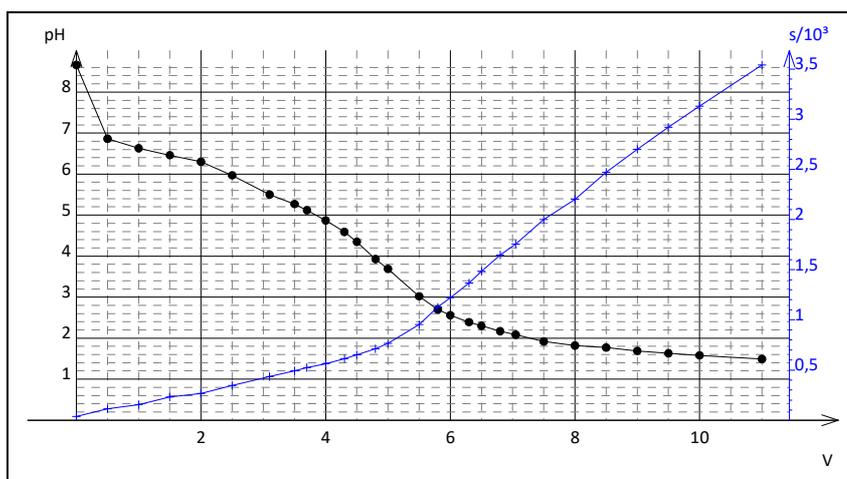
Utilisation des appareils en mode alterné pour mesure simultanée du pH et de la conductivité.

Observation : mesures ayant du mal à se stabiliser .

③ Résultats expérimentaux :

Les courbes $\text{pH}(V)$ et $\sigma(V)$ ainsi que les valeurs associées sont indiquées ci-dessous :

V	pH	s
mL		μScm^{-1}
0,000	8,660	38,10
0,5000	6,860	112,0
1,000	6,630	155,7
1,500	6,460	230,0
2,000	6,300	265,0
2,500	5,970	345,0
3,100	5,500	435,0
3,500	5,270	493,0
3,700	5,120	523,0
4,000	4,870	563,0
4,300	4,590	612,0
4,500	4,350	650,0
4,800	3,930	712,0
5,000	3,690	764,0
5,500	3,020	952,0
5,800	2,700	1127
6,000	2,560	1219
6,300	2,390	1368
6,500	2,300	1485
6,800	2,170	1647
7,050	2,080	1754
7,500	1,920	2000
8,000	1,820	2200
8,500	1,770	2470
9,000	1,690	2700
9,500	1,630	2920
10,00	1,580	3130
11,00	1,490	3540



Les deux courbes ne font apparaître qu'une seule équivalence

A partir de la courbe $\text{pH}(V)$ et en utilisant la dérivée seconde, on détermine $V_e = 4,9 \text{ mL}$

A partir de la courbe $\sigma_{\text{corr}}(V)$, l'équivalence est repérée par un point anguleux : $V_e = 4,9 \text{ mL}$

Exploitation des résultats – Réponses aux questions

Question 2 : On a $\sigma = \sum \lambda_i^\circ c_i$ avec λ_i° : conductivité molaire ionique de l'espèce i

Cf fiche sur la conductimétrie : pour que les grandeurs λ_i° aient une valeur constante au cours du dosage, c'est-à-dire pour que les grandeurs λ_i° soient indépendantes de la concentration, il faut idéalement travailler avec des solutions très diluées

La concentration d'une espèce dépend du volume total de la solution : $[A_i] = \frac{n_i}{V_{\text{tot}}} = \frac{n_i}{V_0 + V}$

Par ailleurs la quantité de matière d'un ion A_i est soit constante (ion A_i non impliqué dans la réaction support du dosage) soit une fonction affine ou linéaire de V (ion A_i impliqué dans la réaction support di dosage) . Alors , l'expression de la conductivité en fonction du volume est généralement de la forme

$$\sigma = \frac{\text{fonction affine de } V}{V_0 + V} = \frac{a + bV}{V_0 + V}$$
 : σ est une fonction hyperbolique de V ... non représentée par une droite.

Cas particulier : dilution négligeable au cours du dosage , ce qui se traduit par $V \ll V_0$ soit $V_0 + V \approx V_0$

Alors $\sigma \approx \frac{a + bV}{V_0}$: on retrouve l'expression d'une fonction affine et σ sera représentée par des segments de droite .

La condition « dilution négligeable » peut être réalisée soit en ajoutant un grand volume d'eau à l'échantillon à doser , soit en utilisant une solution titrante très concentrée .

Par ailleurs , l'expression précédente de la conductivité montre aussi que $\sigma (V_0 + V)$ est une fonction affine de V .

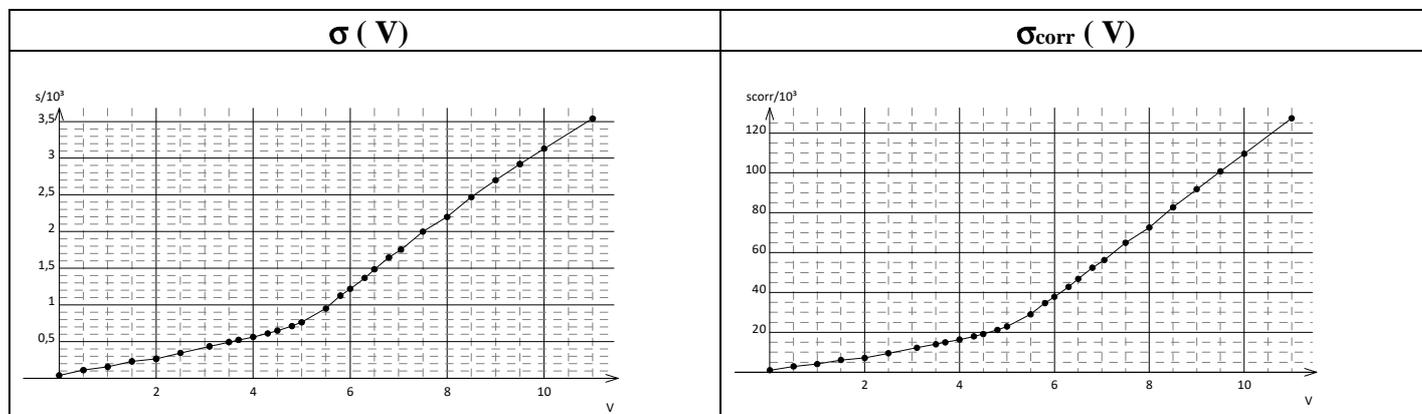
Conclusion

La courbe représentant $\sigma (V)$ est constituée de segments de droite si on peut négliger la dilution au cours du titrage .

Dans le cas contraire , on utilisera $\sigma_{\text{corr}} = \sigma * (V_0 + V)$

Application au dosage réalisé :

$V_0 = 25,0$ mL et le dosage a nécessité au moins 10 mL : la dilution n'est pas négligeable . Pour retrouver des segments de droite on trace σ_{corr} .



Question 3 :

Un des objectifs du dosage reste la détermination du volume équivalent avec le plus de précision . Or le saut de pH est faible et d'autre part (cf TP1) , si on procède à une dilution , le saut sera encore plus petit : l'ajout d'eau aurait donc nui à la détermination précise du volume équivalent .

Question 4 :

Le caractère de mono ou de dibase ne peut être déduit que de la valeur du volume équivalent mis en évidence sur les deux courbes ...

► Envisager les deux hypothèses et confronter les prévisions aux résultats expérimentaux ...

Attention : conclure que la phénanthroline est une MONO base parce que la courbe ne présente qu'une seule équivalence n'est pas très sérieux, rigoureux. On pourrait avoir une dibase dont les deux basicités sont dosées simultanément ou une dibase dont la deuxième basicité n'est pas dosée parce que trop faible ...

Hypothèse : la phénanthroline est une dibase

Lors de l'introduction de la solution d'acide chlorhydrique, les réactions envisageables sont



Ces deux réactions ne peuvent servir de support à un dosage que si $pK_{a1}, pK_{a2} < 10$

D'autre part, on peut prévoir –selon les cas- la valeur du volume équivalent :

Deux acidités dosées successivement	Deux acidités dosées simultanément	1 seule basicité dosée
2 équivalences	1 équivalence	1 équivalence
$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{0 \rightarrow v_{e1}} = n(\text{phen})_0$ et $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{v_{e1} \rightarrow v_{e2}} = n(\text{phenH}^+)_{v_{e1}}$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{0 \rightarrow v_{e1}} = 2 n(\text{phen})_0$	$n(\text{H}_3\text{O}^+)_{0 \rightarrow v_{e1}} = n(\text{phen})_0$
$0,05 V_{e1a} = n_0$ et $V_{e2a} = 2 V_{e1}$	$0,05 V_{e1b} = 2 n_0$	$0,05 V_{e1c} = n_0$

A ce niveau, on évalue n_0 à partir de la masse utilisée pour préparer la solution

$$m = 1,885 \text{ g correspond à } n = \frac{1,885 * 0,99}{198,22} = 9,4 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1} \quad \dots 99 \% \text{ pour la pureté}$$

On en déduit que dans les 25 mL de solutions dosée $n_0 = 2,35 \cdot 10^{-3}$ mole

D'où les valeurs prévisibles des volumes équivalents

$$V_{e1a} = 4,7 \text{ mL} \quad V_{e2a} = 9,4 \text{ mL}$$

$$V_{e1b} = 9,4 \text{ mL}$$

$$V_{e1c} = 4,7 \text{ mL}$$

1^{ère} Conclusion : V_e (expérience) = 4,9 mL permet d'exclure le cas b

Par ailleurs, - à condition d'avoir versé au moins 9,4 mL – on ne peut que constater l'absence de deuxième équivalence .

Ainsi, l'hypothèse la plus probable est celle d'une seule basicité dosée .

Pour confirmer cette hypothèse, on utilise les caractéristiques des courbes après l'équivalence e on les compare aux caractéristiques de la solution titrante .

Courbe pH (V), pour $V > V_e$, on a des valeurs de pH telles que $1,5 < \text{pH} < 2$

Or pour une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 0,05 \text{ molL}^{-1}$, $\text{pH} = 1,3$

Et en tenant compte de la dilution $C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,05 (V - V_e) / 25 + V$

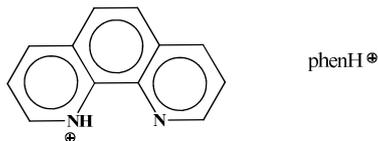
Par exemple, pour $V = 10 \text{ mL}$, $C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,05 (10 - 4,9) / 25 + 10 = 7,3 \cdot 10^{-3}$ et $\text{pH} = 2,1$

Ainsi, les résultats expérimentaux sont compatibles avec la présence dans la solution après l'équivalence de l'acide fort H_3O^+

Courbe σ (V) pour $V > V_e$, on observe une forte croissance suggérant aussi la présence d'ions H_3O^+ .

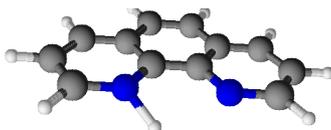
Conclusion : Après la seule équivalence détectée, les caractéristiques de la solution se rapprochent de celles de la solution titrante ; le dosage est bien terminé .

En solution aqueuse, la phénanthroline se comporte comme une monobase, son acide conjugué a pour formule :



On peut se demander pourquoi on ne peut fixer qu'un seul H alors que les deux atomes d'azote semblent équivalents.

L'interprétation la plus probable est l'encombrement stérique : vu la proximité spatiale des deux atomes de N, deux atomes de H ne peuvent pas coexister.



Détermination du pKa : on se place à la demi équivalence et on lit **5,97 < pKa < 6,3**
(ces valeurs valident la méthode de la demi équivalence ; la solvolysse acide ou basique est peu avancée)

Deuxième Partie : Détermination de la stoechiométrie du complexe Fe²⁺ - phen

Préparation des solutions : pas de difficulté particulière, la seule question à se poser est celle de la verrerie à utiliser :

► **Seules les quantités d'ions Fe²⁺ et de 1,10 -phénanthroline doivent être connues avec précision : pour prélever les 20 mL, il est impératif d'utiliser des pipettes jaugées.**

Les autres solutions peuvent être prélevées à l'aide d'une pipette graduée ou d'une éprouvette graduée.

Justification de l'utilisation de la solution tampon.

La première partie du TP a montré qu'en solution aqueuse la 1,10 -phénanthroline a un comportement de monobase et pKa (phenH⁺ / phen) de l'ordre de 6

Pour le tampon acétique, on a un pH de l'ordre de 5 ; aussi on a un mélange de phen et de phenH⁺.

On pourrait penser à juste titre qu'un pH supérieur à pKa + 1 aurait plus de sens : la phen serait alors uniquement sous la forme de phen, ce qui favoriserait la formation du complexe.

Par contre, un pH < pKa - 1 est contre indiqué, on perdrait le ligand ...

...Par ailleurs, dans les solutions on a aussi des ions ferreux qui peuvent précipiter sous forme d'hydroxyde Fe(OH)_{2(s)} caractérisé par pKs = 15

La condition de précipitation de cet hydroxyde s'écrit [Fe²⁺] [HO⁻]² > K_s soit

$$pH > 14 - \frac{1}{2} pK_s - \frac{1}{2} \log \left(\frac{[Fe^{2+}]}{C^0} \right)$$

Pour la solution d'ions Fe²⁺ préparée, on a [Fe²⁺]₀ = 2,0 · 10⁻⁴ molL⁻¹, pH_{début} ≈ 8,4

Dans les mélanges réalisés, initialement la concentration sera plus faible et alors pH_{début} < 8,4

Si les ions ferreux se retrouvent sous forme d'hydroxyde, la réaction de complexation ne sera pas quantitative.

Il faut absolument éviter la formation de Fe(OH)₂

En conclusion , le pH imposé par le tampon acétique (de l'ordre du pKa c'est-à-dire 5) est un compromis : on n'est pas dans le domaine de pH où phenH^+ est majoritaire et on évite la précipitation de l'hydroxyde ferreux .

Absorbance d'une solution : se référer à la fiche spectrophotométrie .

L'absorbance est une grandeur qui ne présente un intérêt que si la solution est colorée (présence de solutés qui absorbent dans le domaine du visible) ; elle est fonction des concentrations des solutés conformément à la loi de Beer Lambert

$A = \epsilon l C$ pour un seul soluté qui absorbe

$A = \sum \epsilon_i l C_i$ pour plusieurs solutés qui absorbent

A noter : ces relations ne sont vérifiées que si les solutions sont très (infiniment diluées)

Dans le cadre du TP , lors de la préparation des solutions , on n'observe pas de coloration notable pour ces solutions .La coloration n'apparaît que lorsqu'on réalise les mélanges Fe^{2+} - phen :

On peut donc considérer que

Le complexe est la seule espèce qui absorbe de façon significative : $A = \epsilon l [\text{Fe(phen)}_n^{2+}]$

Choix de la longueur d'onde de travail :

Afin d'exploiter au mieux (avec le plus de précision) les valeurs de A , il est préférable que les valeurs ne soient pas trop faibles (ne pas oublier que C est faible ...)

Or

ϵ : coefficient d'extinction molaire du complexe : sa valeur dépend de la longueur d'onde des radiations qui traversent la solution .

Aussi on choisit la valeur de λ correspondant au maximum d'absorption .

En pratique la détermination de cette longueur de travail suppose de tracer le spectre d'absorption de l'espèce .

Spectre d'absorption : $A (\lambda)$

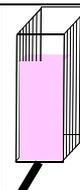
A titre indicatif , les spectres d'absorption tracés pour chacun des mélanges sont donnés en annexe : $\lambda = 508 \text{ nm}$ correspond bien à un maximum d'absorption .

Remarque : la longueur d'onde du maximum d'absorption est la longueur d'onde complémentaire (sur le cercle des couleurs) associée à la couleur observée.

Mesure d'une absorbance : se référer à la fiche technique du spectro

Les deux points fondamentaux à retenir sont

- 1) La nécessité de faire le blanc (chaque fois qu'on change de longueur d'onde)
- 2) Les précautions à prendre lors de la manipulation des cuves : les tenir par les faces striées , ne pas laisser d'empreinte , les remplir pratiquement jusqu'en haut , s'assurer qu'il n'y a pas de bulle d'air et enfin bien la placer dans le compartiment (les radiations doivent la traverser selon les faces non striées)

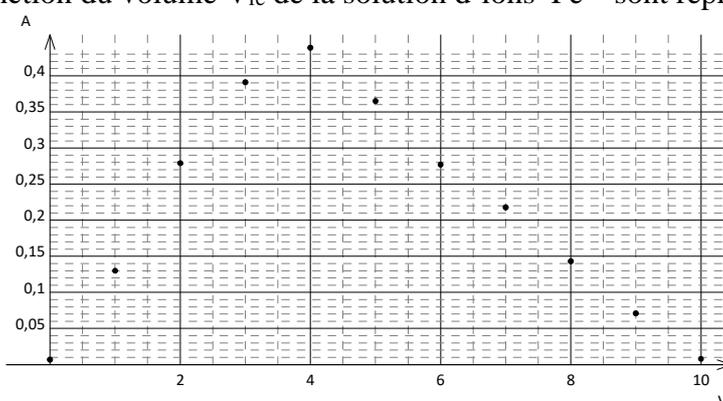


Résultats expérimentaux : les valeurs d'absorbance mesurées sont réunies dans le tableau suivant :



	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V (S _{Fe}), mL	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V (S _{phen}), mL	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
A	0,007	0,130	0,279	0,391	0,439	0,365	0,277	0,218	0,143	0,071	0,008

Les variations de A en fonction du volume V_{fe} de la solution d'ions Fe²⁺ sont représentées ci-dessous



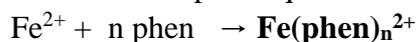
Exploitation des résultats expérimentaux :

L'expression de l'absorbance des solutions suppose d'exprimer la concentration en complexe dans chacun des mélanges réalisés .

On note Fe(phen)_n²⁺ le complexe

Hypothèse 1 : seul ce complexe est formé lors des mélanges

La réaction de formation du complexe est modélisée par l'équation bilan



La composition du système final va dépendre des quantités de matière introduites pour les réactifs et de l'avancement de cette réaction (lui même lié à la valeur de la constante d'équilibre ...)

Quantités de matière introduites .

Pour les solutions initiales préparées dans les fioles jaugées , on a

$$C_{\text{fer}} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1} \text{ et } C_{\text{phen}} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$$

On pose $C = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$, valeur commune des deux concentrations

Pour chacun des mélanges réalisés , on peut noter que le volume total a la même valeur $V = 10,0 \text{ mL}$ et que $V = V_{\text{fe}} + V_{\text{phen}}$, d'où les concentrations initiales après le mélange :

$$[\text{Fe}^{2+}]_0 = \frac{C V_{\text{Fe}}}{V} \quad \text{et} \quad [\text{phen}]_0 = \frac{C(V - V_{\text{Fe}})}{V} = C \left(1 - \frac{V_{\text{Fe}}}{V} \right)$$

Avancement de la réaction .

Les différents exercices relatifs aux complexes montrent généralement que les réactions de formation des complexes sont quantitatives ; c'est la deuxième hypothèse que l'on va faire

Hypothèse 2 : Réaction de complexation quantitative

L'avancement de la réaction dépend alors du réactif limitant .

On distingue deux domaines :

	Réactif limitant	$[\text{Fe}(\text{phen})_n^{2+}]$	A	
Domaine 1	Fe^{2+}	$\frac{C_{V_{\text{Fe}}}}{V}$	$A = \epsilon l \frac{C_{V_{\text{Fe}}}}{V}$	A est une fonction linéaire de V_{Fe} Croissante
Domaine 2	phen	$\frac{C}{n} \left(1 - \frac{V_{\text{Fe}}}{V}\right)$	$A = \epsilon l \frac{C}{n} \left(1 - \frac{V_{\text{Fe}}}{V}\right)$	A est une fonction linéaire de V_{Fe} décroissante

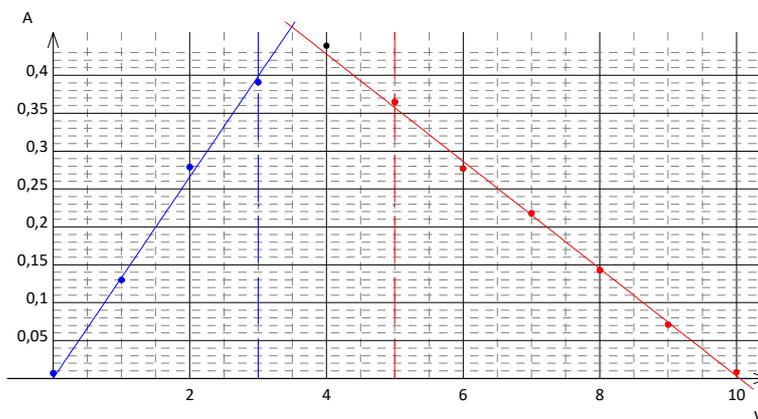
A noter : l'expression de A suppose que le complexe est la seule espèce qui absorbe , c'est la troisième hypothèse

Lorsque les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques (les deux réactifs sont limitant simultanément) les deux expressions précédentes peuvent s'appliquer et sur le graphe $A (V_{\text{Fe}})$, ce cas correspond au point d'intersection des deux droites .

Soit V^* le volume V_{Fe} , abscisse du point d'intersection , on a

$$C \left(1 - \frac{V^*}{V}\right) = nC \left(\frac{V^*}{V}\right) \quad \text{d'où} \quad n = \frac{1 - \frac{V^*}{V}}{\frac{V^*}{V}} \quad \boxed{n = \frac{V - V^*}{V^*}}$$

Conclusion : Sur la courbe $A (V_{\text{Fe}})$ on repère les deux droites et on détermine l'abscisse du point d'intersection , ce qui permettra de déterminer n



Au point d'intersection $V^* = 3,49 \text{ mL}$

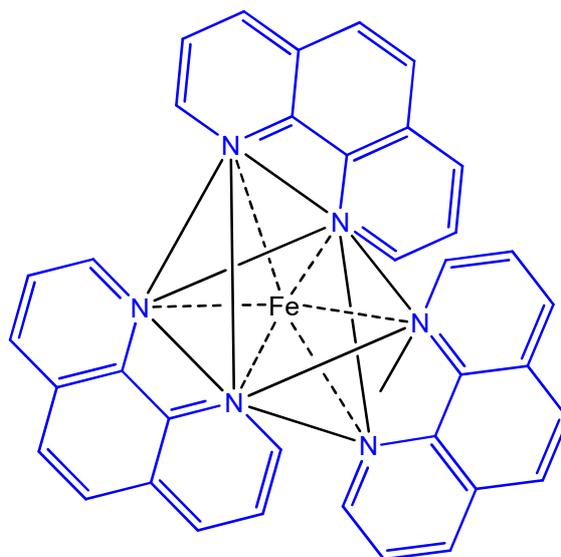
On en déduit $n = 1,9$

En théorie , la stoechiométrie du complexe est $1 : 3 : \text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$. La valeur expérimentale peut être due à des concentrations des solutions non rigoureusement égales ; on a plus précisément

$$C_{\text{phen}} \left(1 - \frac{V^*}{V}\right) = nC_{\text{Fe}} \left(\frac{V^*}{V}\right) \quad \text{et} \quad \boxed{n = \frac{C_{\text{phen}} (V - V^*)}{C_{\text{Fe}} V^*}}$$

Représentation du complexe $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$

La phénanthroline étant un ligand bidentate, le complexe a un **indice de coordination de 6** d'où une **géométrie octaédrique** : les atomes d'azote occupent les sommets d'un octaèdre dont le centre est occupé par l'ion ferreux :



Ce complexe est non superposable à son image dans un miroir : il est chiral

Troisième partie : Influence de la présence de pHen lors du dosage redox d'un mélange fer-Cobalt

Partie expérimentale**① Préparation de la solution S**

- Cette préparation était un prétexte pour se remémorer l'utilisation de la balance de précision ...

Se reporter à la fiche correspondante

La préparation ne posait en soi aucune difficulté : introduire quelques mL d'eau distillée dans la fiole avant d'y introduire les solides , à l'aide d'un entonnoir à solide .

Ne pas oublier de rincer la coupelle de pesée pour être sûr d'entraîner la totalité du solide pesé .

Il est conseillé d'agiter la solution afin de bien homogénéiser .

Ajuster le niveau du liquide au trait de jauge après avoir agité .

② Dosage potentiométrique**Quel matériel utiliser ?**

La potentiométrie est une méthode analytique basé sur la mesure de la différence de potentiel entre une électrode de mesure (ou électrode indicatrice) et une électrode de référence .

La seule électrode de référence disponible en salle de TP est **l'électrode au calomel saturé (ECS)** , électrode associée au couple redox $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} / \text{Hg}_{(l)}$ et son potentiel est égal à 245 mV (à 25°C)

La seule question qui reste est donc celle du choix de l'électrode de mesure , son potentiel s'identifie au potentiel de la solution qui lui-même s'identifie au potentiel redox des couples redox en présence dans la solution ou système .

.....il faut donc s'interroger sur les espèces redox en présence ...

Pour la solution titrante , on a du cérium au degré d'oxydation + IV associé au couple redox $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$, les solutions de Ce(IV) sont des exemples classiques d'oxydant. Et les deux espèces du couple sont des solutés .

Pour la solution dosée , on a des cations métalliques Fe et Co au degré d'oxydation +II

Au cours du titrage , ils ne peuvent être qu'oxydés ; ils se trouveront donc sous la formes d'ions de charge $>$ à +2 , et ces ions sont aussi des solutés . Ainsi , les espèces redox impliquées dans le dosage sont toutes des espèces solutées :

l'électrode de mesure privilégiée est dans ces conditions une électrode inerte en platine.

Les deux électrodes (ECS et Pt sont reliées à un multimètre (mesure de tension continue)

Remarque : la valeur de la tension affichée correspond à $U = \text{potentiel de l'électrode branchée sur V} - \text{potentiel de l'électrode branchée sur COM}$

S'assurer enfin que deux électrodes sont bien immergées dans la solution (privilégier des béchers à col étroit) ; il est possible de rajouter de l'eau distillée ...mais ne pas oublier de noter la valeur du volume d'eau ajouté si l'exploitation des résultats nécessite de connaître les concentrations .

③ Réalisation et observations

Préparation de la solution S :

Dans une fiole jaugée de 200 mL contenant qqles mL d'eau distillée , on introduit $m_{\text{Fe}} = 0,5097$ g de sel de Mohr (pureté 99%) et $m_{\text{Co}} = 0,2163$ g de chlorure de cobalt hexahydrate (pureté 98%)

On ajoute 1 mL (pipette graduée) d'une solution H_2SO_4 $C = 0,05 \text{ molL}^{-1}$.

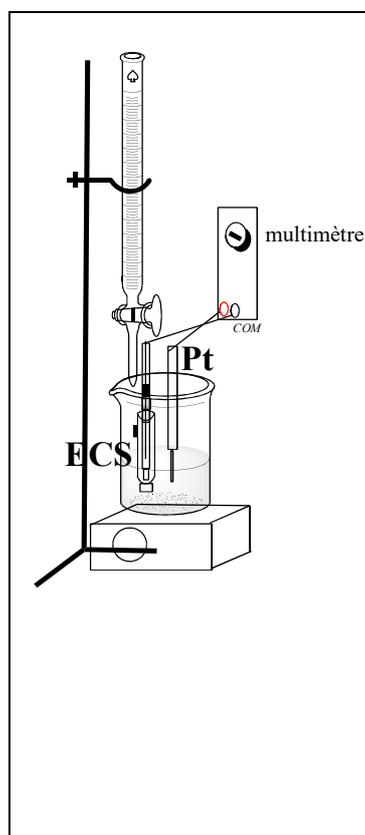
Sous agitation on complète avec de l'eau distillée et on ajuste finalement au trait de jauge

Solution limpide de couleur rose clair

$M(\text{Sel de Mohr}) = 392,1 \text{ gmol}^{-1}$ $M(\text{sel de cobalt}) = 237,93 \text{ gmol}^{-1}$

Quantités de matière : $n(\text{Fe}^{2+}) = 1,3 \cdot 10^{-3}$ $n(\text{Co}^{2+}) = 8,8 \cdot 10^{-4}$

Ou $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ et $[\text{Co}^{2+}]_0 = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$

**Titrage par la solution d'ions Ce^{4+} (solution colorée en jaune)**

$C = 0,015 \pm 0,001 \text{ molL}^{-1}$

► Les mesures sont rapidement stables ...sauf au voisinage de l'équivalence .

► Changements de couleur observés lors des dosages

■ Pour le dosage sans phenanthroline : Coloration jaune pour $V > 8-9 \text{ mL}$

■ Pour le dosage avec phenanthroline

20,0 mL de solution S + 0,2007 g de phen en poudre ($n = 1,01 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$) :

Avant le dosage
(rouge)



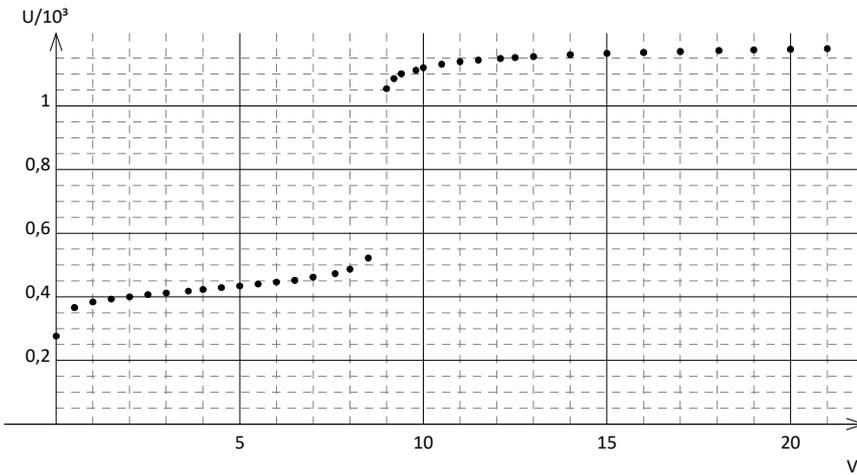
en fin de dosage
bleu



④ Résultats expérimentaux

1) Dosage en l'absence de phen

Prise d'essai : 20,0 mL de solution S (rose) + 20 mL eau distillée (éprouvette graduée)



1 seule équivalence
Par la méthode des dérivées , on obtient **$V_e = 8,60$ mL**

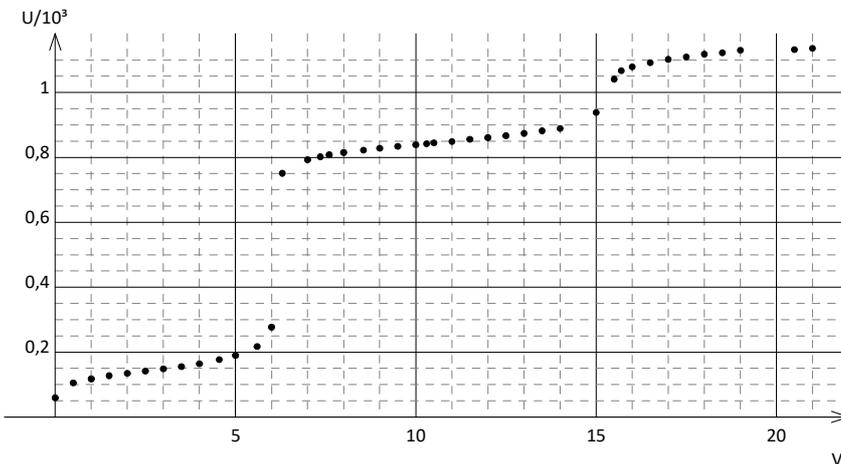
2) Dosage en présence de phen

Prise d'essai : 20,0 mL de solution S + 0,2007 g de phen en poudre ($n = 1,01 \cdot 10^{-3}$ mole)

Agitation pendant 10 minutes puis solution abandonnée pendant 2h30

Coloration rose –rouge foncé

Coloration en fin de dosage : bleue



2 équivalences
Par la méthode des dérivées , on obtient **$V_{e1} = 6,0$ mL**
 $V_{e2} = 15,1$ mL

Interprétation et exploitation des résultats expérimentaux

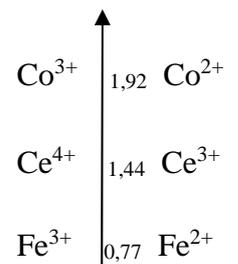
Pour la solution S initialement préparée , le fer et le cobalt se trouve sous forme oxydée au degré d'oxydation +II .

On considère que la solution S est une solution d'ions Fe^{2+} et Co^{2+} .

Dosage en l'absence de phénanthroline :

Lors de l'ajout d'ions Cerium (IV) , les réactions envisageables sont
 $Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$, K° vérifiant à 25°C $0,06 \log K^\circ = E^\circ_{Ce} - E^\circ_{Fe}$
 $Co^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Co^{3+} + Ce^{3+}$, K° vérifiant à 25°C $0,06 \log K^\circ = E^\circ_{Ce} - E^\circ_{Co}$

Dans les tables on trouve : $E^\circ (Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0,77V$
 $E^\circ (Co^{3+} / Co^{2+}) = 1,92V$
 $E^\circ (Ce^{4+} / Ce^{3+}) = 1,44V$



Il apparaît que la réaction n'est quantitative que pour les ions (règle du γ non vérifiée par le cobalt). **Par conséquent, on ne peut envisager que le dosage des ions ferreux, ce qui est tout à fait compatible avec l'observation d'une seule équivalence pour la première expérience.**

A l'équivalence on a $n(\text{Ce}^{4+})_{0 \rightarrow V_e} = n(\text{Fe}^{2+})_0$,

pour $n(\text{Fe}^{2+})_0 = 1,3 \cdot 10^{-4}$ et $C_{\text{Ce}} = 0,015 \text{ molL}^{-1}$, on attend $V_e = 8,7 \text{ mL}$

Expérimentalement, on a déterminé $V_e = 8,6 \text{ mL}$: valeur tout à fait en accord avec la précédente.

Expression de U en fonction de V :

Si U désigne la ddp mesurée (électrode de platine branchée sur «V»), elle s'exprime selon :

$U = E_{\text{Pt}} - E_{\text{ref}}$ et E_{Pt} = potentiel redox de la solution

Compte tenu de l'unicité du potentiel à l'équilibre, le potentiel de la solution s'identifie au potentiel redox (de Nernst) d'un quelconque des couples redox présents en solution, c'est-à-dire ici $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ ou $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$.

On choisit celui pour lequel les concentrations des espèces sont le plus facilement accessibles ; un bilan de matière s'impose et les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

	$V < V_e$	$V > V_e$
Fe^{2+}	$C_{\text{Fe}}V_0 - CV$	-
Fe^{3+}	CV	$C_{\text{Fe}}V_0 = CV_e$
Ce^{4+}	-	$C(V - V_e)$
Ce^{3+}	CV	CV_e
E_{Pt}	$E^\circ_{\text{Fe}} + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{CV}{C_{\text{Fe}}V_0 - CV}\right)$ $E^\circ_{\text{Fe}} + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{V}{V_e - V}\right)$	$E^\circ_{\text{Ce}} + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{C(V - V_e)}{CV_e}\right)$ $E^\circ_{\text{Ce}} + \frac{0,06}{1} \log\left(\frac{V - V_e}{V_e}\right)$

Pour $V = V_e / 2$, $E_{\text{Pt}} = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$ et pour $V = 2V_e$ $E_{\text{Pt}} = E^\circ(\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+})$

Expérimentalement : $E_{\text{ref}} = 245 \text{ mV}$

	$V = V_e / 2$	$V = 2V_e$
$U_{\text{expérience}}$	410 mV	1174 mV
E_{Pt}	$410 + 245 = 655 \text{ mV}$	$1174 + 245 = 1419 \text{ mV}$
	$E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,655 \text{ V}$	$E^\circ(\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}) = 0,655 \text{ V}$

L'écart observé entre la valeur tabulée et la valeur expérimentale de $E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$ est courant : la solution ayant été acidifiée par l'acide sulfurique, les ions du fer sont complexés par les ions sulfate : FeSO_4^+ et FeSO_4 . Aussi le potentiel standard redox mesuré est celui du couple ($\text{FeSO}_4^+ / \text{FeSO}_4$) et non celui du couple ($\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$).

Dans la littérature, on trouve $E^\circ(\text{FeSO}_4^+ / \text{FeSO}_4) = 0,680 \text{ V}$

Dosage en présence de phénanthroline :

Quantité de phénanthroline : $n = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

La phénanthroline complexé les ions ; la formule des complexes est : $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ et $\text{Co}(\text{phen})_3^{2+}$

Or $n(\text{Fe}^{2+})_0 + n(\text{Co}^{2+})_0 = 1,3 \cdot 10^{-3} + 8,8 \cdot 10^{-5} = 2,18 \cdot 10^{-4}$

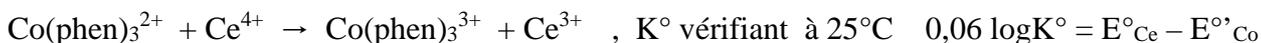
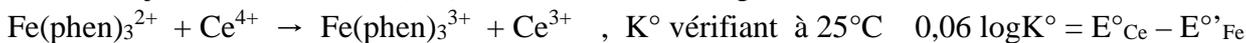
On a $n > 3$ $n_{\text{tot}, 0}$: la phénanthroline est introduite en large excès par rapport aux ions métalliques.

Lors de l'introduction de la phénanthroline solide dans l'échantillon dosé de la solution S, une coloration **rouge vif apparaît** : on peut faire l'hypothèse raisonnable que les ions métalliques ont été complexés

conformément à la deuxième partie du TP .

D'autre part la coloration rouge observée n'est pas la coloration orange observée dans la deuxième partie : les ions cobalt sont complexés

Lors de l'ajout d'ions Cerium (IV) , les réactions envisageables sont désormais



La complexation modifie les propriétés redox : à partir de l'unicité du potentiel , on obtient

$$E_{\text{Fe}^{3+}}^{\circ'} = E_{\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - 0,06 \log \beta(\text{Fe(phen)}_3^{3+}) + 0,06 \log \beta(\text{Fe(phen)}_3^{2+})$$

$$\text{De meme} \quad E_{\text{Co}^{3+}}^{\circ'} = E_{\text{Co}^{2+}}^{\circ} - 0,06 \log \beta(\text{Co(phen)}_3^{3+}) + 0,06 \log \beta(\text{Co(phen)}_3^{2+})$$

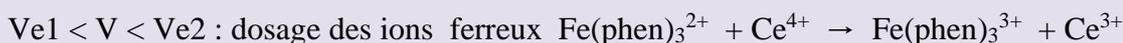
Selon les valeurs des constantes globales de formation des ions complexes , il est alors envisageable que ces potentiels deviennent inférieurs à E° ($\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$) et alors le dosage de tous les ions serait possible .

Analyse de la courbe expérimentale :

L'observation de deux équivalences confirme que les ions Fe^{2+} et les ions Co^{2+} -sous forme de complexes- sont effectivement dosés séparément .

Par ailleurs , on a V_{e1} différent du volume équivalent observé pour l'expérience sans phénanthroline : ce ne sont pas les ions ferreux qui sont dosés en premier .

Conclusion



La complexation modifie les potentiels standard de telle sorte que $E_{\text{Co}^{3+}}^{\circ'} < E^\circ_{\text{Ce}}$ et $E_{\text{Co}^{3+}}^{\circ'} < E^\circ_{\text{Fe}^{2+}} < E_{\text{Ce}^{4+}}^{\circ}$

A la première équivalence on a $n(\text{Ce}^{4+})_{0 \rightarrow V_{e1}} = n(\text{Co(phen)}_3^{2+})_0$,

Avec l'hypothèse que tous les ions Co^{2+} ont été initialement complexés : $n(\text{Co(phen)}_3^{2+})_0 = n(\text{Co}^{2+})_0$ pour $n(\text{Co}^{2+})_0 = 8,8 \cdot 10^{-4}$ et $C_{\text{Ce}} = 0,015 \text{ molL}^{-1}$, on attend $V_e = 5,9 \text{ mL}$

Expérimentalement , on a déterminé $V_e = 6,0 \text{ mL}$, valeurs compatibles .

A la deuxième équivalence on a $n(\text{Ce}^{4+})_{V_{e1} \rightarrow V_{e2}} = n(\text{Fe(phen)}_3^{2+})_0$,

Avec l'hypothèse que tous les ions Fe^{2+} ont été initialement complexés : $n(\text{Fe(phen)}_3^{2+})_0 = n(\text{Fe}^{2+})_0$ pour $n(\text{Fe}^{2+})_0 = 1,3 \cdot 10^{-4}$ et $C_{\text{Ce}} = 0,015 \text{ molL}^{-1}$, on attend $V_{e2} - V_{e1} = 8,7 \text{ mL}$ soit $V_{e2} = 14,6 \text{ mL}$

Expérimentalement , on a déterminé $V_{e2} = 15,0 \text{ mL}$: l'écart entre valeur expérimentale et valeur théorique n'est pas négligeable .

D'autre part il est difficile d'interpréter la différence entre les deux dosages : on devrait avoir $V_{e2} - V_{e1}$ (2^{ème} dosage) = V_{e1} (premier dosage) ..

Cependant les résultats expérimentaux indiquent que les ions Fe^{2+} et les ions Co^{2+} ont bien été totalement consommés avant le dosage.

La composition de la solution au cours du titrage est donnée dans le tableau ci-dessous :

	$V < V_{e1}$	$V_{e1} < V < V_{e2}$	$V > V_{e2}$
Fe(phen)_3^{2+}	$C_{\text{Fe}}V_0$	$C_{\text{Fe}}V_0 - C(V - V_{e1})$	-
Fe(phen)_3^{3+}		$C(V - V_{e1})$	$C_{\text{Fe}}V_0$
Co(phen)_3^{2+}	$C_{\text{Co}}V_0 - CV$		-
Co(phen)_3^{3+}	CV	$C_{\text{Co}}V_0$	$C_{\text{Co}}V_0$
Ce^{4+}	-	-	$C(V - V_{e2})$
Ce^{3+}	CV	CV	CV_{e2}

Par analogie aux résultats du premier dosage

$$E_{Pt} (V_{e1} / 2) = E_{Co^{o'}}$$

$$E_{Pt} ((V_{e1} + V_{e2}) / 2) = E_{Fe^{o'}}$$

Expérimentalement : $E_{ref} = 245 \text{ mV}$

	$V = V_{e1} / 2$	$V = (V_{e1} + V_{e2}) / 2$
$U_{\text{expérience}}$	180 mV	825 mV
E_{Pt}	180+245 = 425 mV	825+245 = 1070 mV
	$E^{\circ} (Co(\text{phen})_3^{3+} / Co(\text{phen})_3^{2+}) = 0,425 \text{ V}$	$E^{\circ} (Fe(\text{phen})_3^{3+} / Fe(\text{phen})_3^{2+}) = 0,107 \text{ V}$