

Préliminaires

Donner l'équation bilan de la réaction support du dosage .



La première condition pour que cette réaction puisse servir de support au dosage est qu'elle soit quantitative , c'est-à-dire $K^\circ \geq 10^4$.

Or sa constante d'équilibre vérifie : $RT \ln K^\circ = F (E_{\text{Ce}^\circ} - E_{\text{Fe}^\circ})$

Soit pour $t = 20^\circ\text{C}$ $0,058 \log K^\circ = (E_{\text{Ce}^\circ} - E_{\text{Fe}^\circ})$

Les potentiels standard doivent donc vérifier $E_{\text{Ce}^\circ} - E_{\text{Fe}^\circ} \geq 0,058 * 4 = 0,232 \text{ V}$

I-Premier dosage

■ La potentiométrie consiste à **mesurer le potentiel de la solution étudiée** . Cependant , on ne sait mesurer que des différences de potentiel .

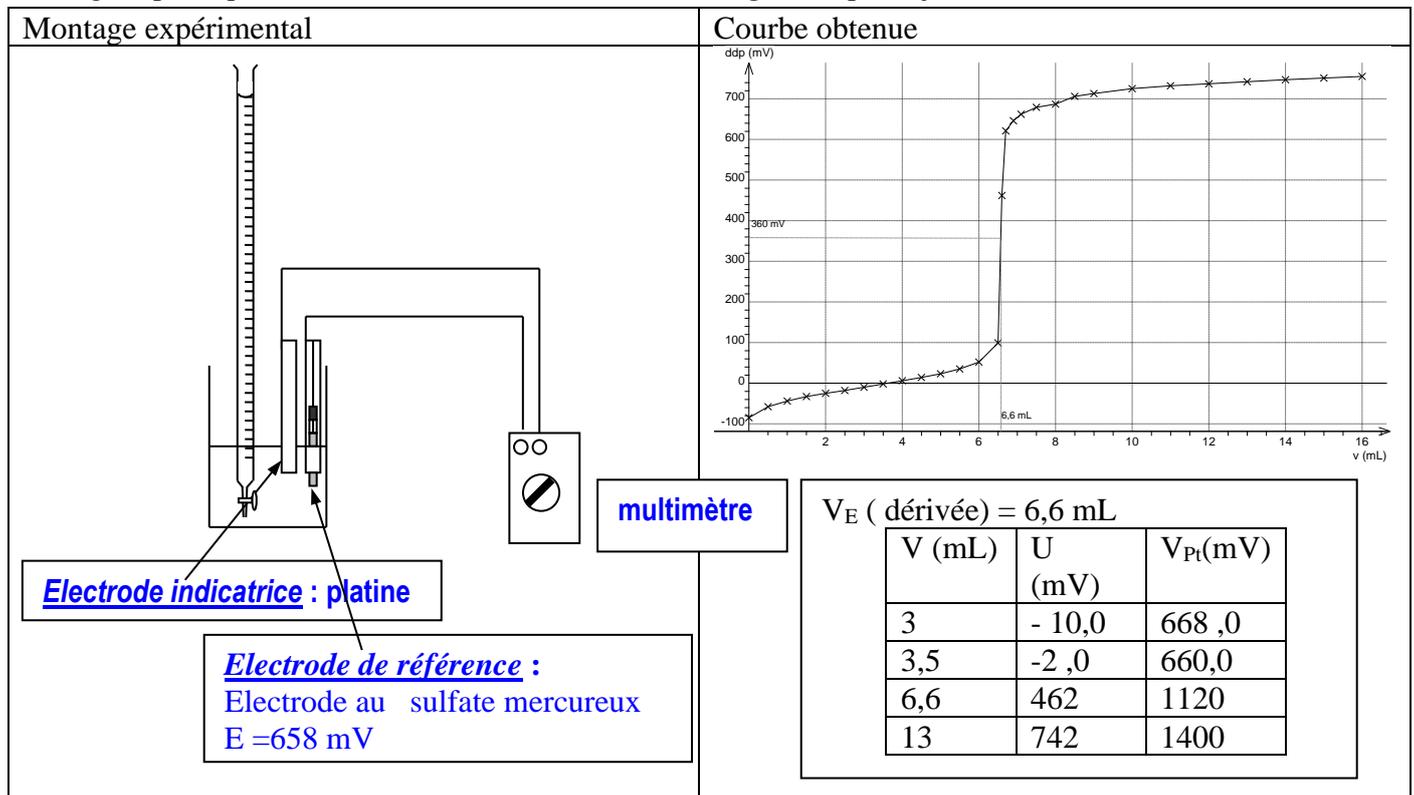
En pratique on mesure la différence de potentiel entre deux électrodes : une électrode de mesure dont le potentiel s'identifie au potentiel de la solution et une électrode de référence dont le potentiel est connu et constant lors des mesures .

Si on note U la ddp mesurée $U = E_{\text{mesure}} - E_{\text{reference}}$

Choix de l'électrode de mesure : toutes les espèces redox étant des solutés , on utilise une électrode inerte : électrode de platine

Electrode de référence : la seule disponible au labo est l'ECS

■ Dosage : pour que les deux électrodes soient bien immergées on peut ajouter un volume connu d'eau distillée



La relation à l'équivalence s'écrit $n (\text{Fe}) = n (\text{Ce})$ soit $C_{\text{fer}} V_0 = C V_e$

Le volume équivalent est déterminée en utilisant la fonction dérivée : $V_e = 6,6 \text{ mL}$

D'où $C_{\text{Fe}} = 9,9 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$

Masse pour préparer 500 mL de la solution : ...ne pas oublier la pureté

$$m = 0,5 * 9,9 \cdot 10^{-2} * 278,01 / 0,99 = 1,390 \text{ g}$$

▪ Expression de Y en fonction de V .

$$Y = E_{\text{Pt}} - E_{\text{ref}} \quad \text{et} \quad E_{\text{Pt}} = E(\text{solution})$$

Pour tout point du dosage $E_{\text{Pt}} = E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = E(\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+})$; on privilégie la plus commode .

Avant tout il faut faire un bilan de matière en fonction du volume V de solution titrante versé :

	$V < V_e$	$V = V_e$	$V > V_e$
Fe^{2+}	$C_{\text{Fe}}V_0 - CV$	-	-
Fe^{3+}	CV	$CV_e = C_{\text{Fe}}V_0$	$CV_e = C_{\text{Fe}}V_0$
Ce^{4+}	-	-	$C(V - V_e)$
Ce^{3+}	CV	CV_e	CV

Soit $V < V_E$: $V_{\text{Pt}} = E(\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons / \text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons / \text{Fe}^{2+}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$
 $V_{\text{Pt}} (V = V_E/2) = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$ Expérimentalement $E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,668 \text{ V}$

$V > V_E$: $V_{\text{Pt}} = E(\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons / \text{Ce}^{3+}) = E^\circ(\text{Ce}^{4+} \rightleftharpoons / \text{Ce}^{3+}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \right)$
 $V_{\text{Pt}} (V = 2V_E) = E^\circ(\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+})$ Expérimentalement $E^\circ(\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}) = 1,40 \text{ V}$

$V = V_E$ $V_{\text{Pt}} = \frac{1}{2}(E^\circ_{\text{Fe}} + E^\circ_{\text{Ce}})$ $\frac{1}{2}(E^\circ_{\text{Fe}} + E^\circ_{\text{Ce}}) = 1034 \text{ V}$ et $V_{\text{Pt, exp}} = 360 + 658 = 1018 \text{ mV}$

La condition sur les potentiels standard est bien vérifiée .

▪ Autre méthode de détermination de E_{Fe}°

A partir des solutions ferreuse et ferrique , on réalise différents mélanges de façon à faire varier les concentrations en Fe^{3+} et Fe^{2+} : on mélange un volume V_2 mL de la solution de sel de Mohr et un volume V_3 mL de la solution de chlorure ferrique .

Les concentrations en ions ferreux et ferriques s'expriment alors selon :

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{C_0 V_3}{V_2 + V_3} \quad ; \quad [\text{Fe}^{2+}] = \frac{C_0 V_2}{V_2 + V_3}$$

Pour la solution constituée du mélange ainsi réalisée , on a : $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{V_3}{V_2}$

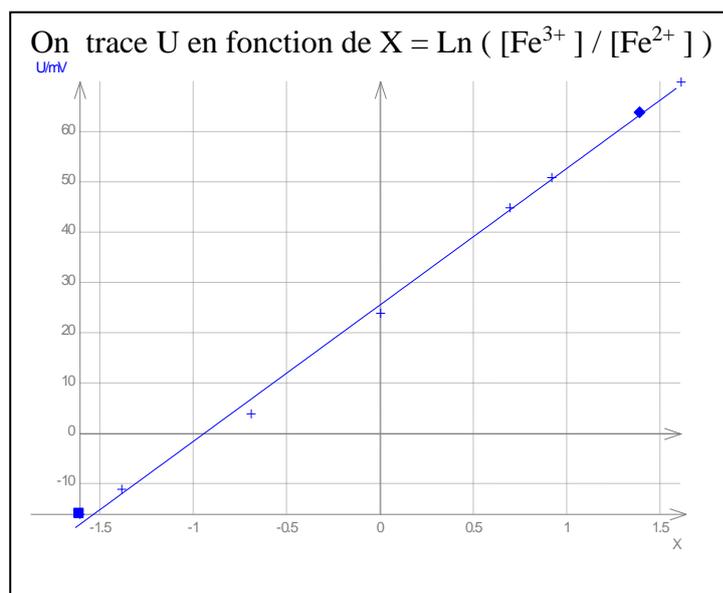
Dans la solution constituée du mélange , on plonge une électrode de platine et une électrode au sulfate mercurieux .

A l'aide du voltmètre (pH-mètre/ voltmètre TACUSSEL) , on mesure $U = E_{\text{Pt}} - E_{\text{ref}}$.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau ci-dessous .

Résultats expérimentaux :

V2	V3	U	R = [Fe ³⁺] / [Fe ²⁺]	X = Ln (R)
mL	mL	mV		
5	20	64	4	1,386
5	25	70	5	1,609
10	5	4	0,5	-0,6931
10	10	24	1	0
10	20	45	2	0,6931
10	25	51	2,5	0,9163
20	5	-11	0,25	-1,386
25	5	-16	0,2	-1,609



On observe bien une droite : **la loi de Nernst est vérifiée** .

Résultats de la modélisation :

Coefficient de corrélation : 0,999

Ecart relatif : 3,4 %

ordonnée à l'origine = 25,76 mV

coefficient directeur : 27,15 mV

D'après ce qui précède , le potentiel standard du couple Fe³⁺ / Fe²⁺ peut se déduire de l'ordonnée à l'origine selon :

$E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) - V_{\text{ref}} = \text{ordonnée à l'origine}$, soit

$E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = V_{\text{ref}} + \text{ordonnée à l'origine}$

Or , pour l'électrode au sulfate mercureux : $V_{\text{ref}} = 658 \text{ mV}$

On en déduit $E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 658 + 25,76 = 683,76 \text{ mV} \approx 0,684 \text{ V}$

$$\boxed{E^\circ_{\text{exp}} = 0,684 \text{ V}}$$

La valeur trouvée est différente de la valeur tabulée : ceci s'explique par la complexation des ions du fer dans le milieu . la valeur mesurée correspond en réalité au couple FeSO₄⁺ / FeSO₄

Données

FeSO₄⁺ Fe³⁺ + SO₄²⁻ K = 10^{-3,85}

FeSO₄ Fe²⁺ + SO₄²⁻ K = 1

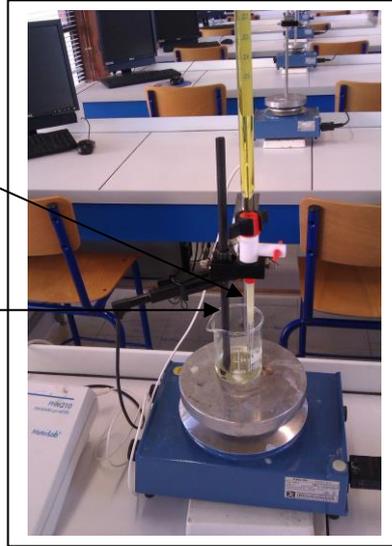
Valeur tabulée pour ions complexés 0,68 V (Sarrazin)

II- Deuxième dosage

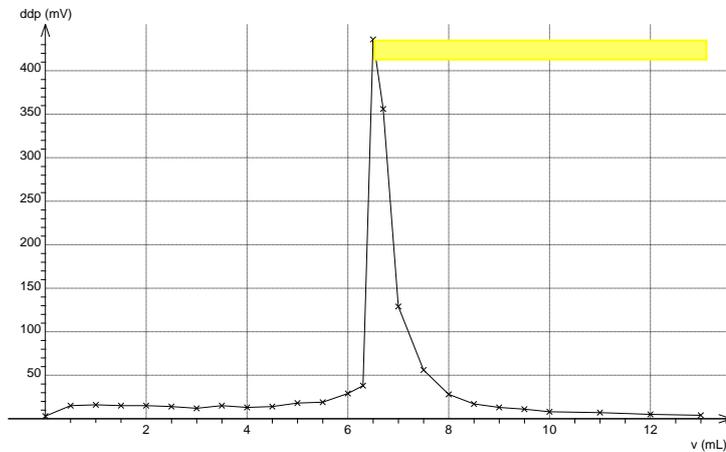
Montage expérimental

Electrode de platine

Electrode de graphite



Résultats expérimentaux :



v mL	ddp mV	v mL	ddp mV
0,000	3,000	6,700	356,0
0,5000	15,00	7,000	129,0
1,000	16,00	7,500	56,00
1,500	15,00	8,000	28,00
2,000	15,00	8,500	17,00
2,500	14,00	9,000	13,00
3,000	12,00	9,500	11,00
3,500	15,00	10,00	8,000
4,000	13,00	11,00	7,000
4,500	14,00	12,00	5,000
5,000	18,00	13,00	4,000
5,500	19,00		
6,000	29,00		
6,300	38,00		
6,500	436,0		

Interprétation :

Avant l'équivalence, le potentiel de chacune des électrodes s'identifie au potentiel redox du couple Fe(III)/Fe(II). A titre de rappels ce potentiel est un potentiel d'équilibre : les deux demi-réactions électroniques $\text{Fe(III)} + e \rightleftharpoons \text{Fe(II)}$ et $\text{Fe(II)} \rightleftharpoons \text{Fe(III)} + e$ se produisent à la surface de l'électrode à la même vitesse.

Idealement la vitesse de transfert d'électrons est indépendante de la nature des électrodes et alors les potentiels des 2 électrodes sont identiques et leur différence est nulle .

Au voisinage de l'équivalence , l'espèce titrée Fe(II) devient négligeable , le potentiel mesuré n'est plus alors $E (Fe^{3+} / Fe^{2+})$ mais un potentiel mixte et ce potentiel mixte varie en fonction de la nature de l'électrode , d'où la grande variation observée .

