

Questions préliminaires :

Q1. Le potentiel rédox d'un couple redox est une grandeur thermodynamique du couple redox à l'état d'équilibre .

Un couple redox est constitué de deux espèces chimiques qui se transforment l'une en l'autre par échange d'électrons . L'oxydant est l'espèce qui fixe les électrons , le réducteur est l'espèce qui cède des électrons . Le schéma résumant ces échanges est le suivant :



La transformation $\text{Ox} \rightarrow \text{Red}$ est appelée réduction (gain d'électrons)

La transformation $\text{Red} \rightarrow \text{Ox}$ est appelée oxydation (perte d'électrons)

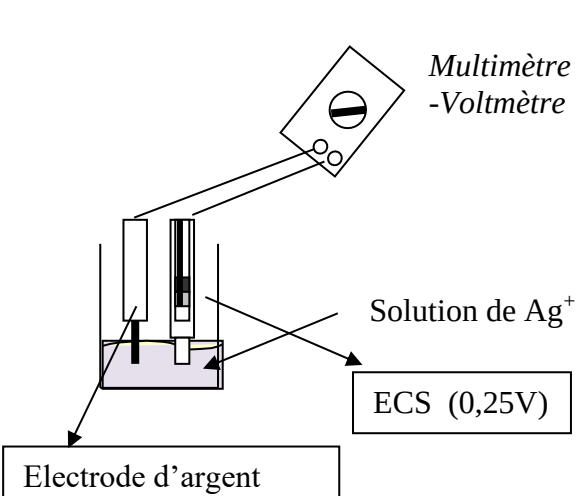
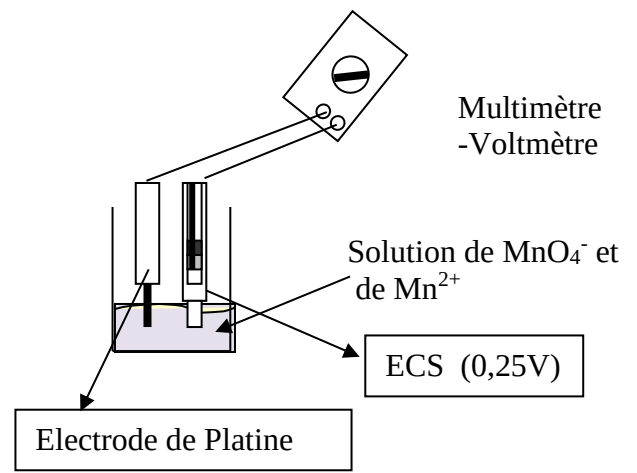
A l'équilibre , l'échange d'électrons dans le sens $\text{Ox} \rightarrow \text{Red}$ se fait à la même vitesse que l'échange dans le sens inverse $\text{Red} \rightarrow \text{Ox}$.

Le potentiel redox est une grandeur accessible expérimentalement . Le potentiel redox s'identifie au potentiel électrique que prend un conducteur électronique siège de l'échange d'électrons entre les deux espèces du couple .

En pratique on ne peut mesurer qu'une différence de potentiel à l'aide d'un multimètre : on associe le système (conducteur électronique + couple redox) à une électrode de référence , électrode dont on connaît la valeur du potentiel . En salle de TP , il s'agit de l'électrode au calomel saturé .

Pour le couple Ag^+ / Ag , le réducteur (Ag) est un métal et donc conducteur électronique . Par conséquent pour mesurer le potentiel redox du couple , on plonge une électrode d'argent dans une solution d'ions Ag^+ et on la relie à l'ECS.

Pour le couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$, aucune des deux espèces n'est un conducteur électronique . Par conséquent on introduit un conducteur électronique inerte , c'est-à-dire un conducteur qui sera simplement support des électrons mais qui ne subit de transformation (ni oxydation , ni réduction) . En général il s'agit du platine .

Mesure du potentiel redox de Ag/Ag^+	Mesure du potentiel redox du couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$
 Grandeur mesurée : $U = E_{\text{Ag}} - E_{\text{ECS}}$ $E_{\text{Ag}} = E (\text{Ag}^+ / \text{Ag})$	 Grandeur mesurée : $U = E_{\text{Pt}} - E_{\text{ECS}}$ $E_{\text{Pt}} = E (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})$

Q2. Expression -Relation de Nernst

Ag/Ag ⁺	MnO ₄ ⁻ / Mn ²⁺
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ $E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{C^\circ} \right)$ A 25°C $E = E^\circ + \frac{0,06}{1} \text{Log} \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{C^\circ} \right)$ A T fixée , E est une fonction affine de log ([Ag⁺]/C°) : pour vérifier la relation de Nernst , on mesure le potentiel du couple pour des solutions de Ag⁺ de concentrations différentes et on trace U en fonction de log (C / C°) , on doit trouver une droite .	$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5 e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$ $E = E^\circ + \frac{RT}{5F} \ln \left(\frac{[\text{MnO}_4^-] h^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$ A 25°C $E = E^\circ + \frac{0,06}{5} \text{Log} \left(\frac{[\text{MnO}_4^-] h^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$ A T fixée et pH fixé , E est une fonction affine de log ([MnO₄⁻] / [Mn²⁺]) : pour vérifier la relation de Nernst , on mesure le potentiel du couple pour des solutions dont le rapport [MnO₄⁻] / [Mn²⁺] est connu et on trace U en fonction de log ([MnO₄⁻] / [Mn²⁺]) , on doit trouver une droite

Première partie : Influence du pH sur le potentiel redox

Q3. pH des solutions A et B

Lorsque le pH atteint la valeur de 4,44 V , on voit un précipité noir se former mais il se redissout presque instantanément .

L'addition **d'une goutte** de HO⁻ amène le pH à 8,46 et les mesures ont du mal à se stabiliser .

A partir de là , le précipité noir persiste .

II2 . Diagramme E-pH

Protocole :

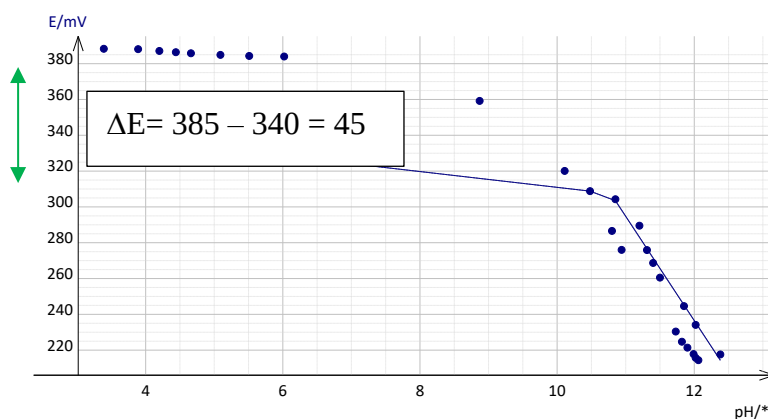
E(Ag⁺ / Ag) = potentiel d'une électrode d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent

Faire varier le pH

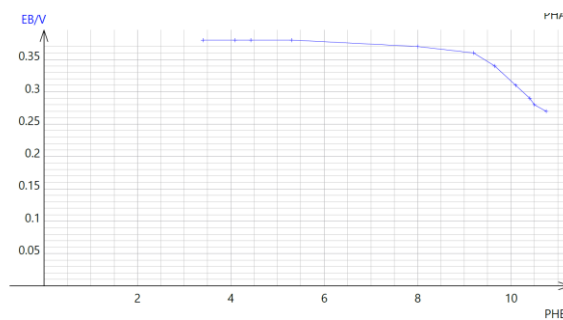
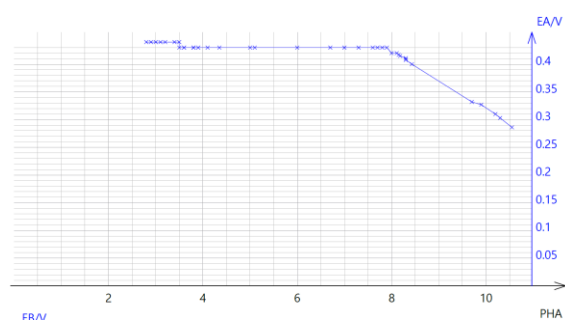
Mesure du pH et de E(Ag⁺ / Ag)

Résultats :

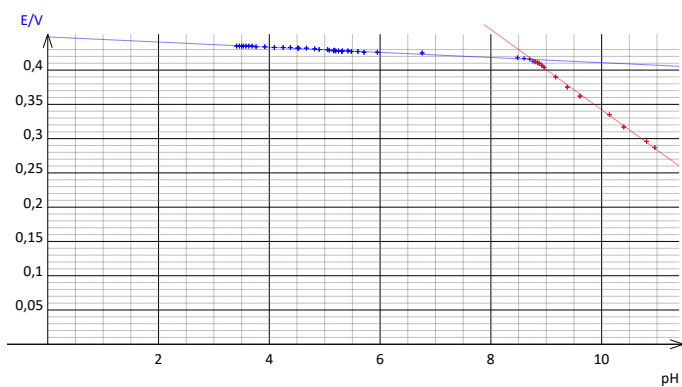
Expériences 1-



Exemple de résultats obtenus pour le 1^{er} groupe



Exemple de résultats obtenus pour le 2^{ème} groupe



Ecart-type sur $E = 733,1 \mu V$

Ecart-type sur $E = 1,886 mV$

Intersection 1-2 :

$pH = 8,746$ $E = 415,5 mV$

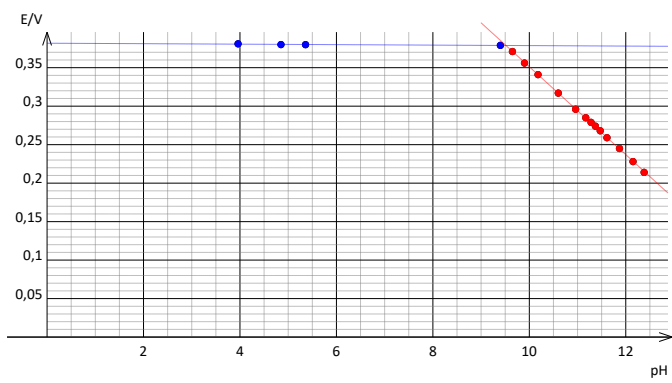
Intervalle de confiance à 95%

$a1 = (-3,8 \pm 0,3) mV$

$b1 = (448,4 \pm 1,5) mV$ $E = a \cdot pH + b$

$a2 = (-58,6 \pm 1,6) mV$

$b2 = (928 \pm 15) mV$



Ecart-type sur $E = 412,7 \mu V$

Ecart-type sur $E = 740,9 \mu V$

Intersection 1-2 :

$pH = 9,516$ $E = 378,9 mV$

Intervalle de confiance à 95%

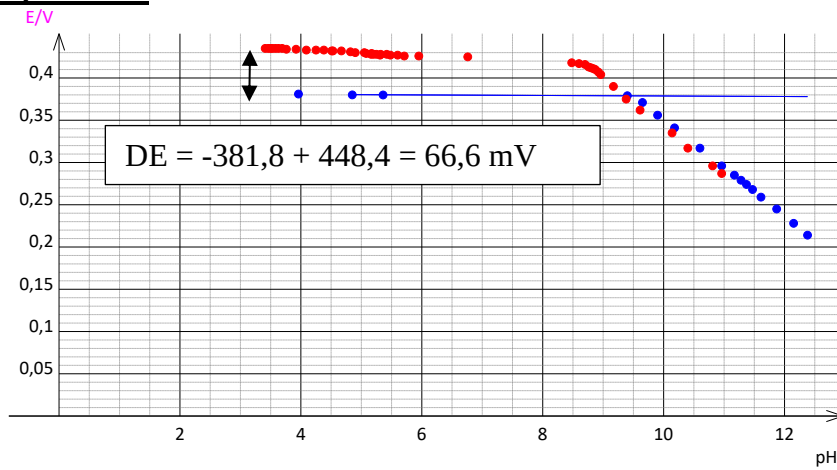
$c1 = (-309 \pm 426) \mu V$

$d1 = (381,8 \pm 2,7) mV$ $E = c \cdot pH + d$

$c2 = (-57,1 \pm 0,6) mV$

$d2 = (922 \pm 6) mV$

Superposition des 2 expériences



Interprétation :

► Dans la première partie , la solution est restée incolore et homogène . on peut alors considérer que l'argent se trouve sous la forme d'ions Ag^+ .

D'où :

$$E_{\text{Ag}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ag}^+]}{C^\circ} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{C}{C^\circ}$$

Soit à 25°C : $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log \left(\frac{C}{C^\circ} \right)$

Cette expression ne dépend pas du pH : ceci est compatible avec l'observation d'un palier .

D'autre part si on fait varier la valeur de la concentration , la frontière horizontale doit se déplacer verticalement : c'est bien observé .

	Solution A	Solution B
C (molL ⁻¹)	0,01	0,001
Equation de la frontière	$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0,12 \text{ (V)}$	$E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - 0,18 \text{ (V)}$

■ **Décalage attendu entre les courbes relatives aux deux solutions :** $\Delta E = 0,06 \text{ V ou } 60 \text{ mV}$

└ Sur la courbe (I) on mesure $\Delta E = 40 \text{ mV}$

└ Sur la courbe du 2^{ème} groupe , on mesure $\Delta E = 6,6 \text{ mV}$, valeur tout a fait compatible avec la valeur attendue

► Dans la deuxième partie , on constate la présence d'un solide noir que l'on peut identifier à l'hydroxyde d'argent .

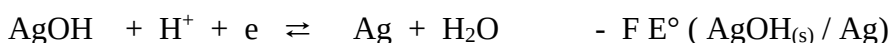
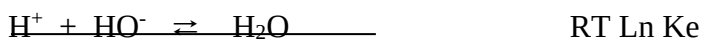
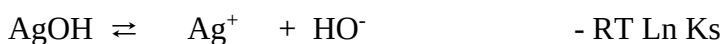
Le couple redox à considérer est $\text{AgOH}_{(s)} / \text{Ag}$.

La demi-équation électronique s'écrit : $\text{AgOH} + \text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$

La relation de Nernst conduit : $E_{\text{Ag}} = E^\circ (\text{AgOH}_{(s)} / \text{Ag}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{H}^+]}{C^\circ}$

Soit à 25°C $E_{\text{Ag}} = E^\circ (\text{AgOH}_{(s)} / \text{Ag}) - 0,06 \text{ pH}$

Détermination de $E^\circ (\text{AgOH}_{(s)} / \text{Ag})$:



D'où $E^\circ (\text{AgOH}_{(s)} / \text{Ag}) = 1/ F (F E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + RT \ln K_s - RT \ln K_e)$

Soit à 25°C : $E^\circ (\text{AgOH}_{(s)} / \text{Ag}) = E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - 0,06 \text{ pK}_s + 0,06 \text{ RT pK}_e$

Et : $E_{\text{Ag}} = E^\circ (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) - 0,06 \text{ pK}_s + 0,06 \text{ pK}_e - 0,06 \text{ pH}$

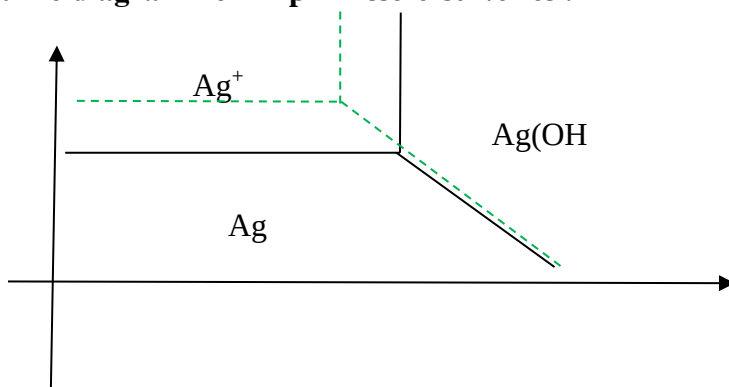
L'équation de cette frontière est indépendante de la concentration : cette frontière doit se retrouver inchangée pour les deux solutions : c'est observé

Résultats expérimentaux

	Expérience I	Expérience du 2 ^{ème} groupe
Coefficient directeur Solution A	- 0,048	- 0,0586
Coefficient directeur Solution A	- 0,058	- 0,0571

Cohérent avec meme pente pour les deux solutions

L'allure prévue pour le diagramme E – pH est la suivante :



■ Détermination du produit de solubilité

A partir de l'équation de la droite verticale correspondant au pH d'apparition du précipité

Hypothèse : on considère que le solide est l'hydroxyde d'argent AgOH, le produit de solubilité cherché est la constante d'équilibre de la réaction $\text{Ag(OH)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{HO}^-$

La condition de précipitation s'écrit :

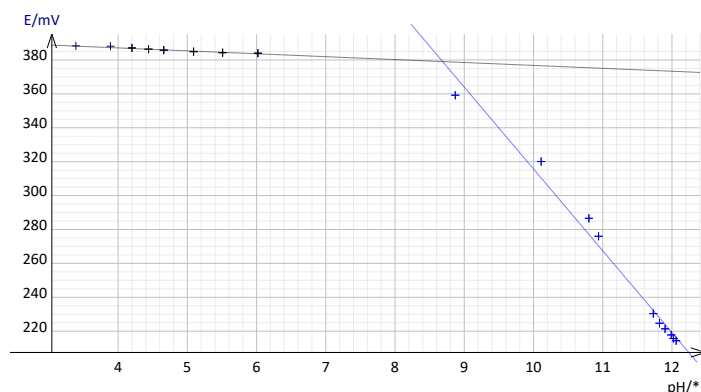
$[\text{Ag}^+][\text{HO}^-] > K_s$ soit $\text{pH} = 14 + \log [\text{HO}^-] > 14 + \log (K_s / [\text{Ag}^+])$ soit **$\text{pH}_{\text{app}} = 14 - \log(C/C^\circ) - \text{p}K_s$**

Par ailleurs le pH associé à la frontière verticale s'identifie au pH d'intersection des 2 frontières .

Modélisation :

Expérience I :

Solution A :



Ecart-type sur E = $329,6 \cdot 10^{-3}$ mV

Ecart-type sur E = 6,818 mV

Intersection 1-2 :

pH = 8,688 * E = 379,1 mV

Intervalle de confiance à 95%

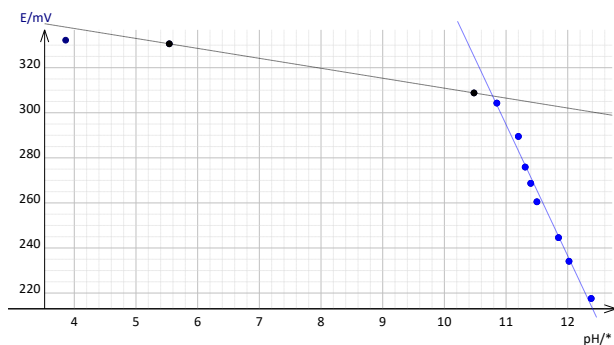
a = $(-1,7 \pm 0,6)$ S.I.

b = $(394,0 \pm 3,0)$ S.I.

a2 = (-48 ± 5) S.I.

b2 = (798 ± 56) S.I.

Solution B :



Ecart-type sur E=0 mV

Ecart-type sur E=3,840 mV

Intersection 1-2 :

pH=10,78 * E=307,5 mV

Intervalle de confiance à 95%

$a = (-4,41 \pm 0,00)$ S.I. $E = a \cdot \text{pH} + b$

$b = (355,05 \pm 0,00)$ S.I.

$a2 = (-58 \pm 7)$ S.I.

$b2 = (936 \pm 84)$ S.I. $E = a2 \cdot \text{pH} + b2$

	Solution A	Solution B
C	0,01	0,001
pH d'intersection	8,7 8,74	10,8 9,6
$\text{pKs} = 14 - \log(C/C^\circ) - \text{pH}_{\text{intersection}}$	$16 - \text{pH}_{\text{intersection}} = 7,3$ 7,26	$17 - \text{pH}_{\text{intersection}} = 6,2$ 7,7

A partir des valeurs tabulées :

$\text{pKs}(\text{AgOH}) = 7,7$

$E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$

$$E^\circ(\text{AgOH}_{(s)} / \text{Ag}) = 0,80 - 0,06 \cdot 7,7 + 0,06 \cdot 14 = 1,178 \text{ V}$$

pH d'apparition du précipité AgOH :

La condition de précipitation s'écrit :

$[\text{Ag}^+][\text{HO}^-] > K_s$ soit $\text{pH} = 14 + \log[\text{HO}^-] > 14 + \log(K_s / [\text{Ag}^+])$

$\text{pH} > 14 - \text{pKs} + \log[\text{Ag}^+]$

Numériquement $\text{pH} > 14 - 7,7 + \log(0,01) = 4,3$

Finalement

$\text{pH} < 4,3$ $E_{\text{Ag}} = 0,68 \text{ V}$

$\text{pH} > 4,3$ $E_{\text{Ag}} = E^\circ(\text{AgOH}_{(s)} / \text{Ag}) - 0,06 \text{ pH} = 1,18 - 0,06 \text{ pH}$

Deuxième partie : Influence de la complexation sur le potentiel redox

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 basée 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 $> +2$, 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 $C = 0,05 \text{ molL}^{-1}$.

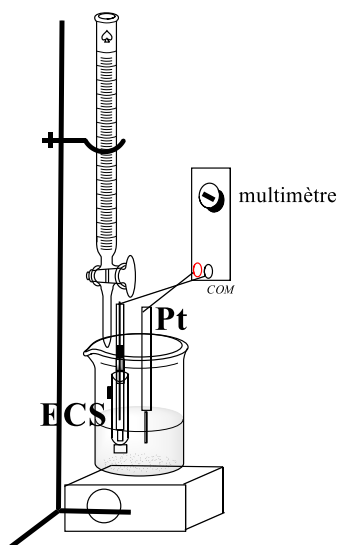
Sous agitation on complète avec de l'eau distillée et on ajuste finalement au trait de jauge

Solution limpide de couleur rose clair

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

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)



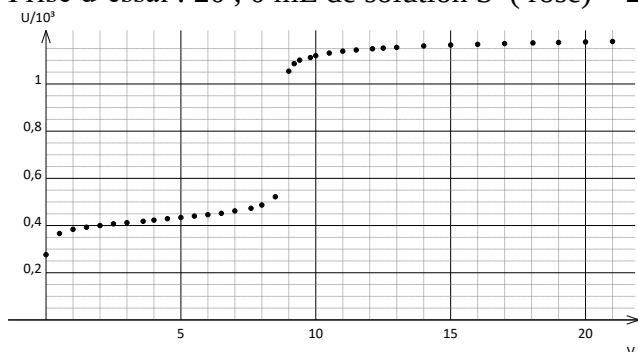
en fin de dosage
bleu



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 $V_e = 8,60 \text{ mL}$

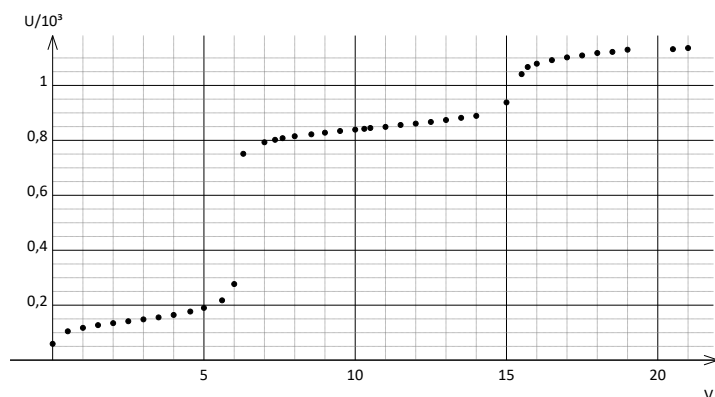
2) Dosage en présence de phen

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

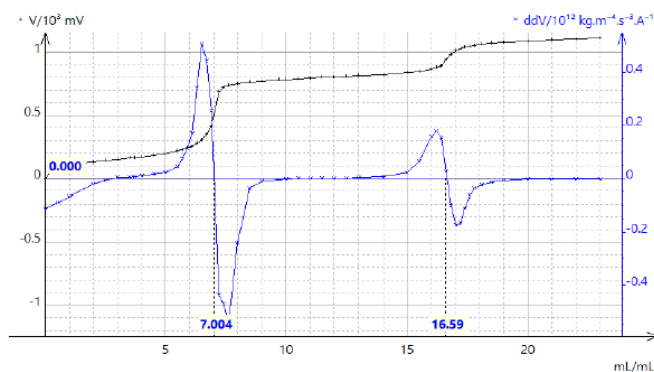
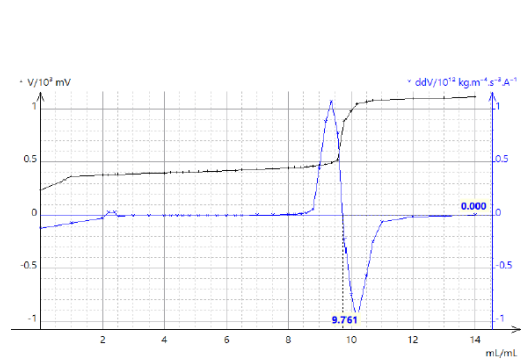
Coloration rose –rouge foncé

Coloration en fin de dosage : bleue

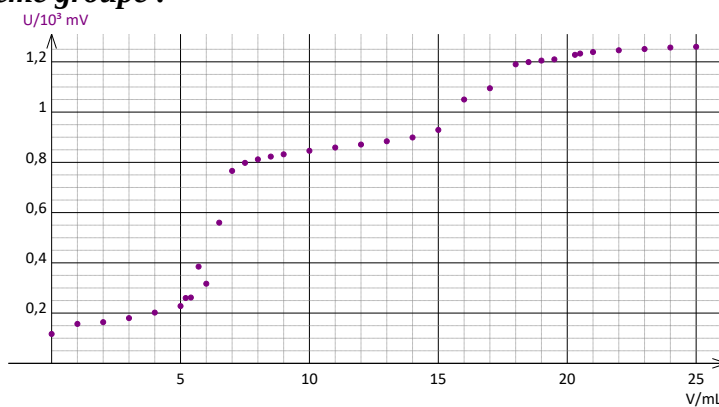
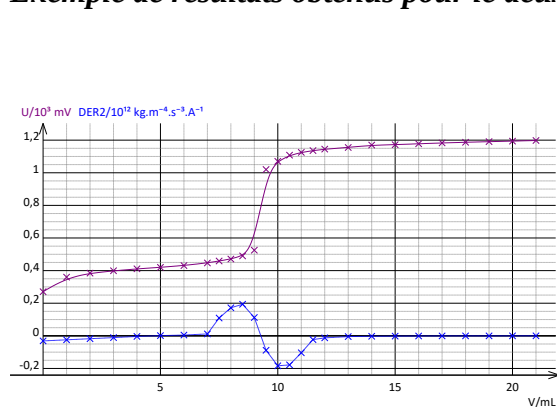


2 équivalences
Par la méthode des dérivées, on obtient $V_{e1} = 6,0 \text{ mL}$
 $V_{e2} = 15,1 \text{ mL}$

Exemple de résultats obtenus pour le 1^{er} groupe :



Exemple de résultats obtenus pour le deuxième groupe :



Interprétation et exploitation des résultats expérimentaux

Pour la solution S initialement préparée, le fer et le cobalt se trouvent 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 $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$, K° vérifiant à 25°C $0,06 \log K^\circ = E^\circ_{\text{Ce}} - E^\circ_{\text{Fe}}$ $\text{Co}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$, K° vérifiant à 25°C $0,06 \log K^\circ = E^\circ_{\text{Ce}} - E^\circ_{\text{Co}}$ Dans les tables on trouve : $E^\circ (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$ $E^\circ (\text{Co}^{3+} / \text{Co}^{2+}) = 1,92\text{V}$ $E^\circ (\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}) = 1,44\text{V}$	
--	--

Il apparaît que la réaction n'est quantitative que pour les ions Co^{2+} (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 $V = 2V_e$ $E_{\text{Pt}} = E^\circ (\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+})$

Expression du potentiel à l'équivalence

$$E_{Pt} = E(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = E(Ce^{4+} / Ce^{3+})$$

Composition de la solution : Fe^{3+} et Ce^{3+}

$$E_{Fe} = E^{\circ}_{Fe} + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{C_{Fe} V_0}{V_{tot} \varepsilon} \right)$$

$$E_{Ce} = E^{\circ}_{Ce} + \frac{0,06}{1} \log \left(\frac{\varepsilon}{V_{tot} C_{Ce} V_e} \right) \quad \text{et} \quad C_{Ce} V_e = C_{Fe} V_0$$

$$E_{Fe} + E_{Fe} = E^{\circ}_{Fe} + E^{\circ}_{Ce} \quad \text{soit} \quad 2 E_{Pt} = E^{\circ}_{Fe} + E^{\circ}_{Ce}$$

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

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

L'écart observé entre la valeur tabulée et la valeur expérimentale de $E^{\circ}(Fe^{3+} / Fe^{2+})$ 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 $(FeSO_4^+ / FeSO_4)$ et non celui du couple (Fe^{3+} / Fe^{2+}) .

Dans la littérature, on trouve $E^{\circ}(FeSO_4^+ / FeSO_4) = 0,680 \text{ V}$

↳ Dosage en présence de phénanthroline :

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

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

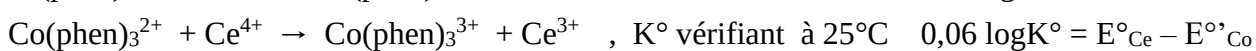
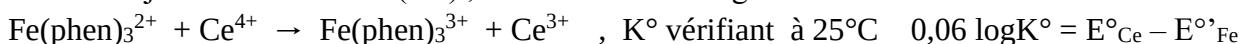
$$\text{Or } n(Fe^{2+})_0 + n(Co^{2+})_0 = 1,3 \cdot 10^{-3} + 8,8 \cdot 10^{-5} = 2,18 \cdot 10^{-4}$$

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

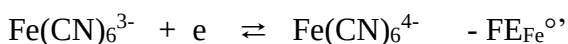
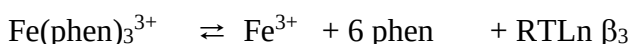
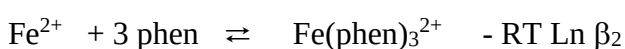
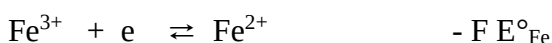
Lors de l'introduction de la phénanthroline solide dans l'échantillon dosé de la solution S, une coloration **rouge vif apparaît : on peut faire l'hypothèse raisonnable que les ions métalliques ont été complexés conformément à la deuxième partie du TP.**

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



$$\text{Soit } - F E^{\circ}_{Fe^{\circ}} = - F E^{\circ}_{Fe} - RT \ln \beta_2 + RT \ln \beta_3$$

et à 25°C : $E_{Fe^{o'}} = E_{Fe^o} - 0,06 \log \beta_3 + 0,06 \log \beta_2$ $E_{Fe^{o'}} = E_{Fe^o} + 0,06 \log \left(\frac{\beta_2}{\beta_3} \right)$

De même : $E_{Co^{o'}} = E_{Co^o} - 0,06 \log \beta_3 + 0,06 \log \beta_2$

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

On trouve les valeurs tabulées suivantes

Pour le fer : $\log \beta_2 = 21,3$, $\log \beta_3 = 14,1$ $E_{Fe^{o'}} = E_{Fe^o} + 0,06 * (21,3 - 14,1) = E_{Fe^o} + 0,43 = \underline{1,20 V}$

Pour le cobalt $\log \beta_2 = 19,8$, $\log \beta_3 = 44,4$ $E_{Fe^{o'}} = E_{Fe^o} + 0,06 * (19,8 - 44,4) = E_{Fe^o} - 1,48 = \underline{0,44 V}$

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

$0 < V < V_{e1}$: dosage des ions cobalt : $Co(phen)_3^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Co(phen)_3^{3+} + Ce^{3+}$

$V_{e1} < V < V_{e2}$: dosage des ions ferreux $Fe(phen)_3^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Fe(phen)_3^{3+} + Ce^{3+}$

La complexation modifie les potentiels standard de telle sorte que $E_{Co^{o'}} < E^o_{Ce}$ et $E_{Co^{o'}} < E^o_{Fe'} < E_{Ce^o}$

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

Avec l'hypothèse que tous les ions Co^{2+} ont été initialement complexés : $n(Co(phen)_3^{2+})_0 = n(Co^{2+})_0$

pour $n(Co^{2+})_0 = 8,8 \cdot 10^{-4}$ et $C_{Ce} = 0,015 \text{ molL}^{-1}$, 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 $n(Ce^{4+})_{V_{e1} \rightarrow V_{e2}} = n(Fe(phen)_3^{2+})_0$,

Avec l'hypothèse que tous les ions Fe^{2+} ont été initialement complexés : $n(Fe(phen)_3^{2+})_0 = n(Fe^{2+})_0$

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

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

Par analogie aux résultats du premier dosage

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

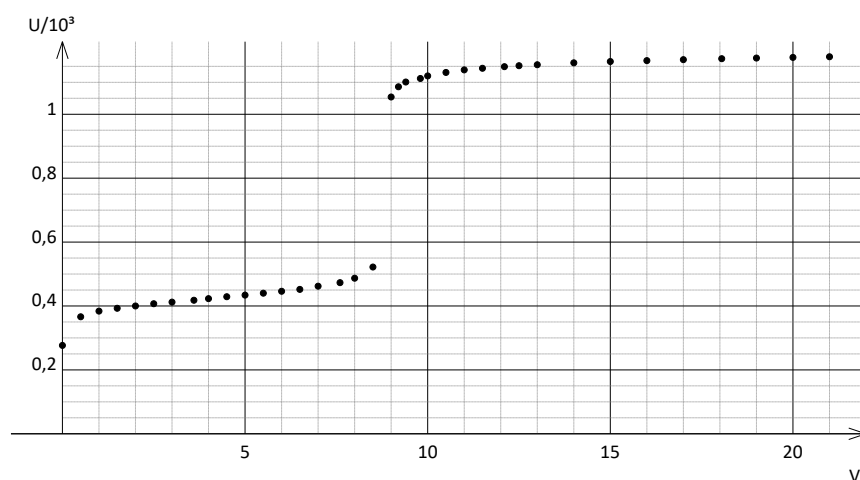
$$E_{Pt} ((V_{e1} + V_{e2}) / 2) = E_{Fe^{o'}}$$

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

Annexe :

1- Dosage du mélange Fe/Co en l'absence de phénanthroline



20,0 mL d'eau ont été ajoutés
à l'échantillon

Coloration de la solution : rose

2-Dosage du mélange Fe/Co en présence de phénanthroline

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

Agitation pendant 10 minutes puis solution abandonnée pendant 2h30

Coloration rose –rouge foncé

Coloration en fin de dosage : bleue

