

**Questions préliminaires :**

**Q1.** Le potentiel redox 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)

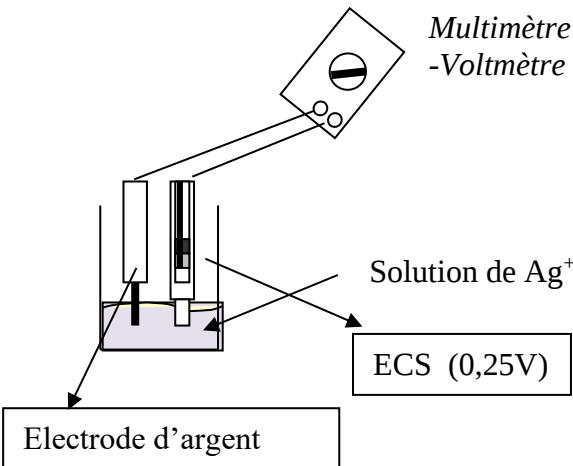
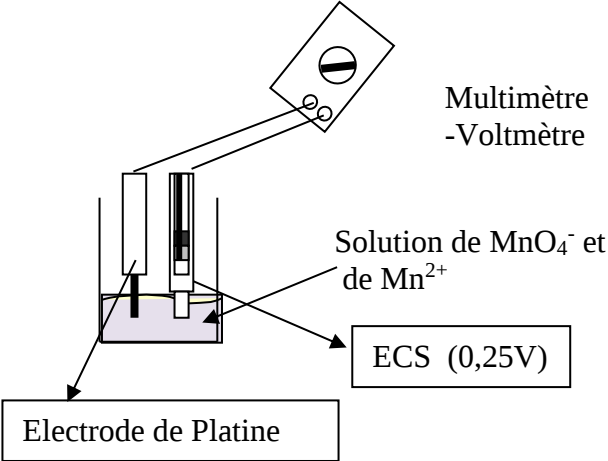
A l'équilibre , l'échange d'électrons dans le sens  $\text{Ox} \rightarrow \text{Red}$  se fait à la même vitesse que l'échange dans le sens inverse  $\text{Red} \rightarrow \text{Ox}$  .

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 ou de l'électrode au chlorure d'argent .

■ **Pour le couple  $\text{Ag}^+ / \text{Ag}$**  , 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  $\text{Ag}^+$  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 $\text{Ag}/\text{Ag}^+$                                                                                                          | Mesure du potentiel redox du couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$                                                                                                                                                                |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p>Grandeur mesurée : <math>U = E_{\text{Ag}} - E_{\text{ECS}}</math></p> |  <p>Grandeur mesurée : <math>U = E_{\text{Pt}} - E_{\text{ECS}}</math><br/> <math>E_{\text{Pt}} = E (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})</math></p> |

|                            |
|----------------------------|
| $E_{Ag} = E ( Ag^+ / Ag )$ |
|----------------------------|

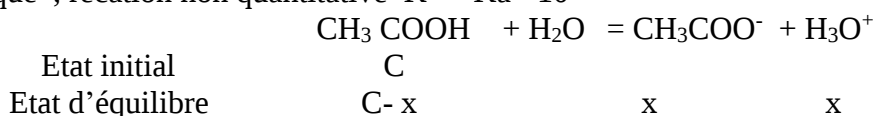
**Q2. Expression -Relation de Nernst**

| $Ag/Ag^+$                                                                                                                                                                                                                                                                             | $MnO_4^- / Mn^{2+}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$<br>$E = E^\circ + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{[Ag^+]}{C^\circ} \right)$                                                                                                                                                                          | $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4 H_2O$<br>$E = E^\circ + \frac{RT}{5F} \ln \left( \frac{[MnO_4^-] h^8}{[Mn^{2+}]} \right)$                                                                                                                                                                         |
| A 25°C<br>$E = E^\circ + \frac{0,06}{1} \log \left( \frac{[Ag^+]}{C^\circ} \right)$                                                                                                                                                                                                   | A 25°C<br>$E = E^\circ + \frac{0,06}{5} \log \left( \frac{[MnO_4^-] h^8}{[Mn^{2+}]} \right)$                                                                                                                                                                                                                              |
| A T fixée , E est une fonction affine de $\log ([Ag^+]/C^\circ)$ : 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 $\log (C / C^\circ)$ , on doit trouver une droite . | A T fixée et pH fixé , E est une fonction affine de $\log ([MnO_4^-] / [Mn^{2+}])$ : pour vérifier la relation de Nernst , on mesure le potentiel du couple pour des solutions dont le rapport $[MnO_4^-] / [Mn^{2+}]$ est connu et on trace U en fonction de $\log ([MnO_4^-] / [Mn^{2+}])$ , on doit trouver une droite |

**Première partie : Influence du pH sur le potentiel redox****Q3. pH des solutions A et B**

Pour les deux solutions l'acide éthanóïque est l'espèce acide qui impose le pH , en d'autres rtermes le bilan des espèces acido-basiques introduites se limite à  $CH_3COOH$  et  $H_2O$  .

La réaction principale ( prépondérante ) à considérer est alors a réaction de solvolysé acide de l'acide éthanóïque , récation non quantitative  $K^\circ = K_a = 10^{-4,8}$



A l'équilibre , la loi d'action des masses s'écrit  $\frac{x^2}{C-x} = K_a$  , cette relation constitue l'équation vérifiée par x .

On peut ajouter l'hypothèse simplificatrice  $x \ll C$  , alors  $x \simeq \sqrt{K_a C}$

Soit  $pH = -\log(x) = \frac{1}{2}(pKa - \log C)$

A.N solution A :  $C = 0,1/10$  ,  $pH_A = 3,4$

Solution B :  $C_A / 10 = 0,001 \text{ molL}^{-1}$   $pH_B = 3,9$

Ph d ela solution obtenue en ajoutant de la soude :

Bilan des espèces introduites :  $CH_3COOH$  ,  $HO^-$  ,  $H_2O$

La réaction principale est alors  $CH_3COOH + HO^- = CH_3COO^- + H_2O$   $K^\circ = 10^{9,2}$

Cette réaction étant quantitative ;

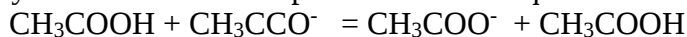
D'autre part

$n(CH_3COOH) = 0,1 \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$      $n(OH) = 0,1 \cdot 1 \cdot 10^{-3} = 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

La soude est introduite en défaut , on obtient par conséquent un nouveau système constitué de

$CH_3COOH = 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  et  $CH_3COO^- : 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

L'évolution de ce nouveau système est modélisée par la réaction d'équation bilan



Cette réaction ne modifie pas les quantités de matière d'où :  $\text{pH} = \text{pKa} + \log(0,1 / 0,9) = 3,8$

### Tracé du diagramme – Observations et résultats expérimentaux

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  $\text{HO}^-$  amène le pH à 8,46 et les mesures ont du mal à se stabiliser .

A partir de là , le précipité noir persiste .

Protocole :

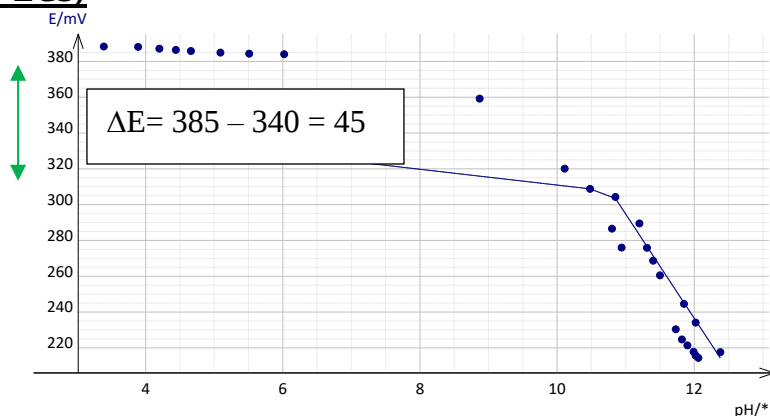
$E(\text{Ag}^+ / \text{Ag})$  = potentiel d'une électrode d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent

Faire varier le pH

Mesure du pH et de  $E(\text{Ag}^+ / \text{Ag})$

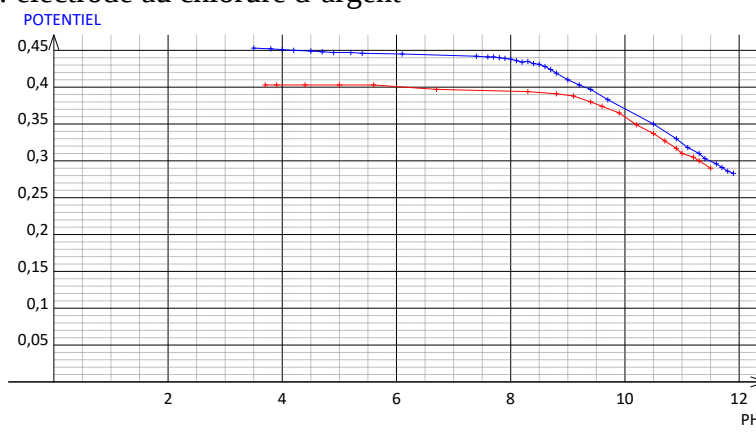
Résultats :

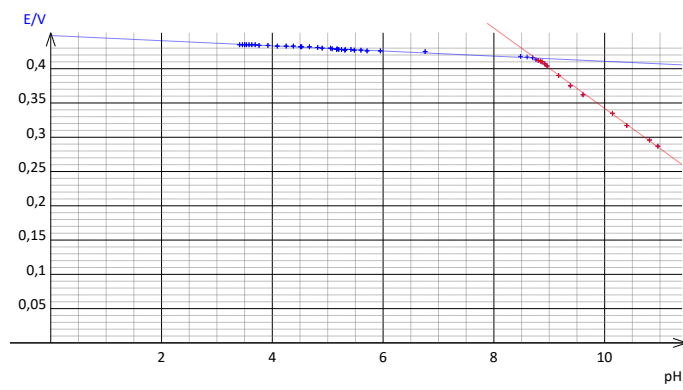
### Expériences 1- ( $E_{\text{ref}} = \text{ECS}$ )



### Exemple de résultats obtenus pour le deuxième groupe

Electrode de référence : electrode au chlorure d'argent



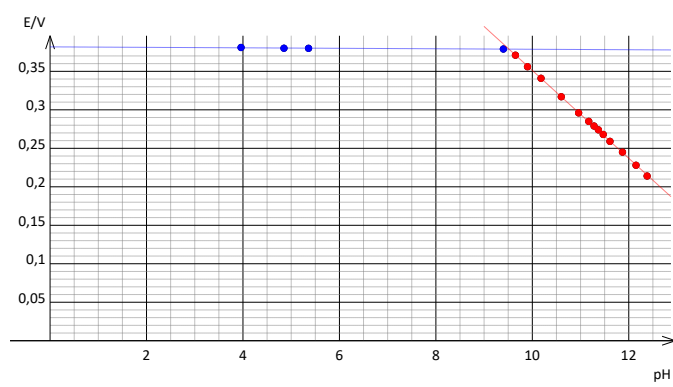
Exemple de résultats obtenus pour le 1<sup>er</sup> groupeEcart-type sur E=733,1  $\mu$ V

Ecart-type sur E=1,886 mV

Intersection 1-2 :

pH=8,746 E=415,5 mV

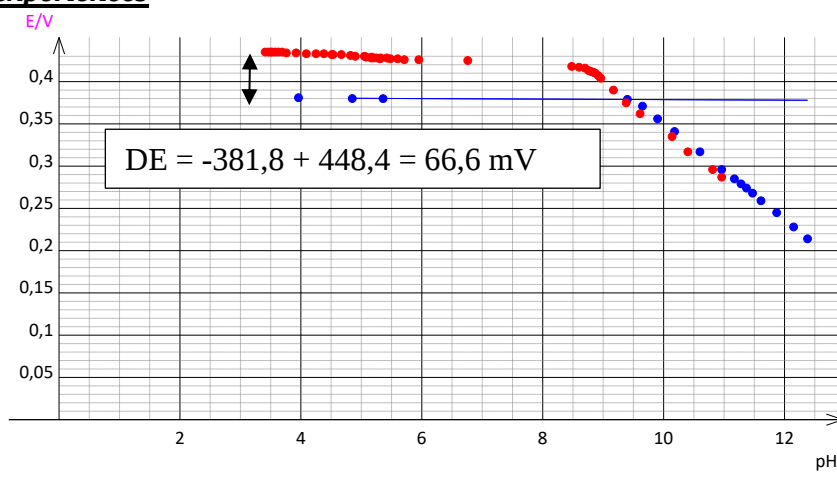
Intervalle de confiance à 95%

a1=(-3,8  $\pm$  0,3)mVb1=(448,4  $\pm$  1,5)mV  $E = a \cdot \text{pH} + b$ a2=(-58,6  $\pm$  1,6)mVb2=(928  $\pm$  15)mVEcart-type sur E=412,7  $\mu$ VEcart-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) $\mu$ Vd1=(381,8  $\pm$  2,7)mV  $E = c \cdot \text{pH} + d$ c2=(-57,1  $\pm$  0,6)mVd2=(922  $\pm$  6)mVSuperposition des 2 expériencesInterprétation :

► 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  $\text{Ag}^+$ .

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 <sup>-1</sup> ) | 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<sup>ème</sup> 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 .

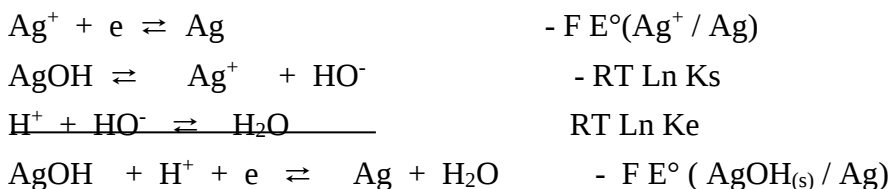
Le couple redox à considérer est  $\text{AgOH}_{(s)} / \text{Ag}$  .

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

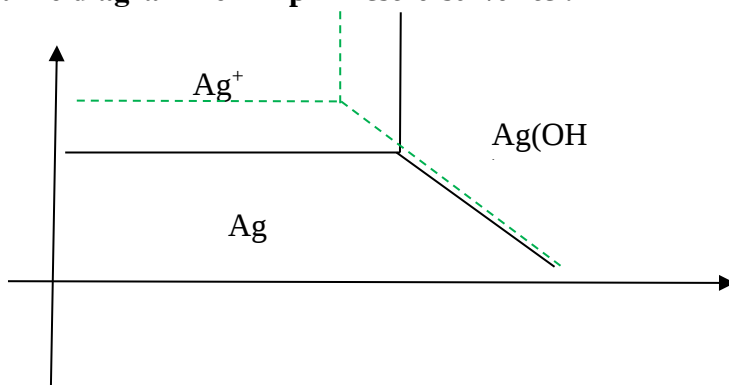
L'équation de cette frontière est indépendante de la concentration : cette frontière doit se retrouver inchangée pour les deux solutions : c'est observé

### Résultats expérimentaux

|                                  | Expérience I | Expérience du 2 <sup>ème</sup> groupe |
|----------------------------------|--------------|---------------------------------------|
| Coefficient directeur Solution A | - 0,048      | - 0,0586                              |
| Coefficient directeur Solution A | - 0,058      | - 0,0571                              |

*Cohérent avec meme pente pour*

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  $\text{AgOH}$ , 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 :

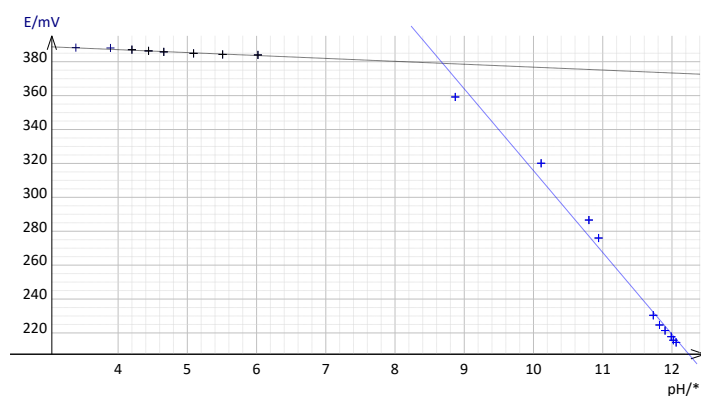
$$[\text{Ag}^+][\text{HO}^-] > K_s \text{ soit } \text{pH} = 14 + \log [\text{HO}^-] > 14 + \log (K_s / [\text{Ag}^+]) \text{ soit } \boxed{\text{pH}_{\text{app}} = 14 - \log(C/C^\circ) - \text{p}K_s}$$

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  $E = 329,6 \cdot 10^{-3} \text{ mV}$

Ecart-type sur  $E = 6,818 \text{ mV}$

Intersection 1-2 :

$\text{pH} = 8,688$  \*  $E = 379,1 \text{ mV}$

Intervalle de confiance à 95%

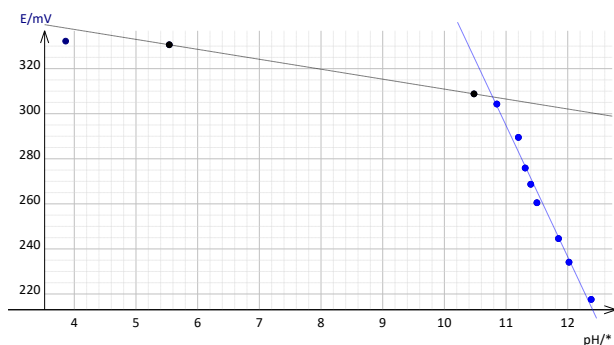
$a = (-1,7 \pm 0,6) \text{ S.I.}$

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

$a_2 = (-48 \pm 5) \text{ S.I.}$

$b_2 = (798 \pm 56) \text{ S.I.}$

Solution B :



Ecart-type sur E=0 mV

Ecart-type sur E=3,840 mV

Intersection1-2 :

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

Intervalle de confiance à 95%

a=(-4,41 ±0,00) S.I. E=a\*pH+b

b=(355,05 ±0,00) S.I.

**a2=(-58 ±7) S.I.****b2=(936 ±84) S.I. E=a2\*pH+ b2**

|                                                 | Solution A                                          | Solution B                                         |
|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| C                                               | 0,01                                                | 0,001                                              |
| pH d'intersection                               | 8,7<br><b>8,74</b>                                  | 10, 8<br><b>9,6</b>                                |
| pKs = 14-log(C/C°) - pH <sub>intersection</sub> | 16- pH <sub>intersection</sub> = 7,3<br><b>7,26</b> | 17- pH <sub>intersection</sub> = 6,2<br><b>7,7</b> |

A partir des valeurs tabulées :

pKs ( AgOH ) = 7,7

E° ( Ag<sup>+</sup> / Ag ) = 0,80 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 :

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

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

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

Finalement

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

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

## 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $C = 0,05 \text{ molL}^{-1}$  .

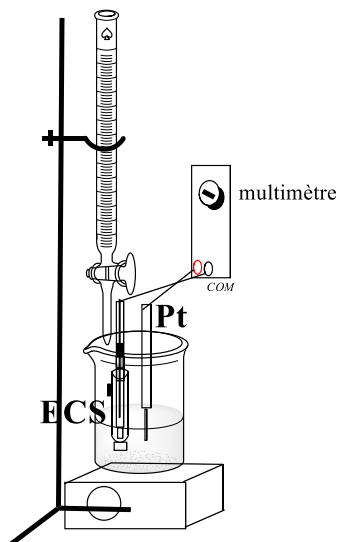
Sous agitation on complète avec de l'eau distillée et on ajuste finalement au trait de jauge

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  $\text{Ce}^{4+}$  ( 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)



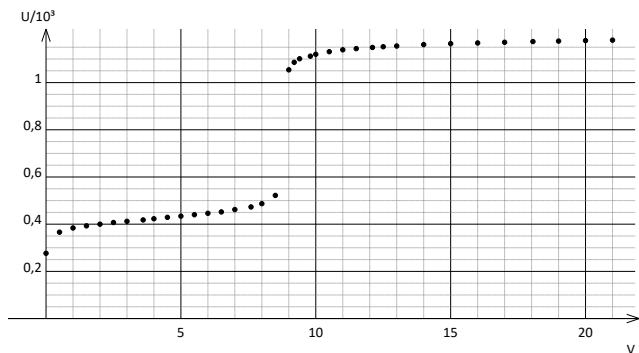
en fin de dosage  
bleu



## ④ Résultats expérimentaux

1) Dosage en l'absence de phen

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



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

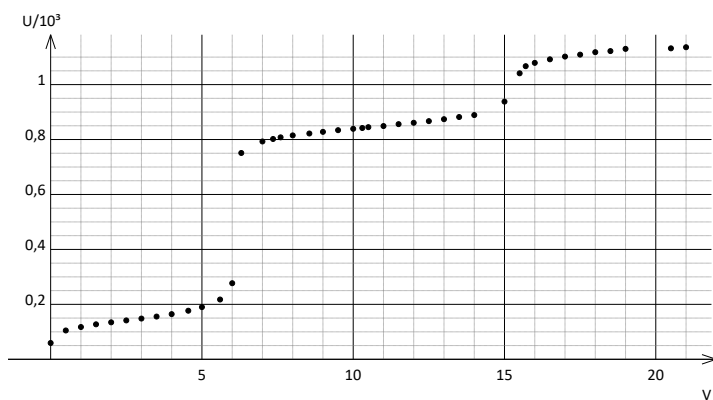
## 2) Dosage en présence de phen

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

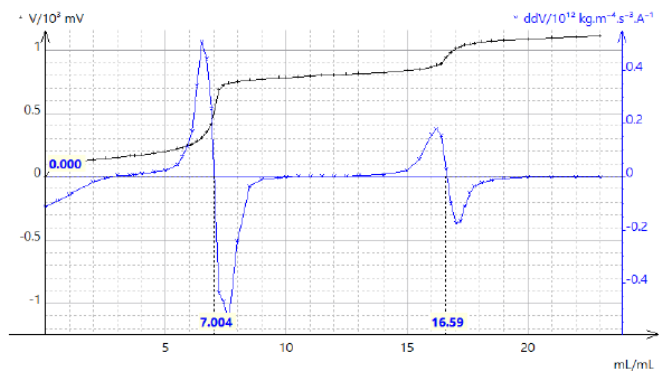
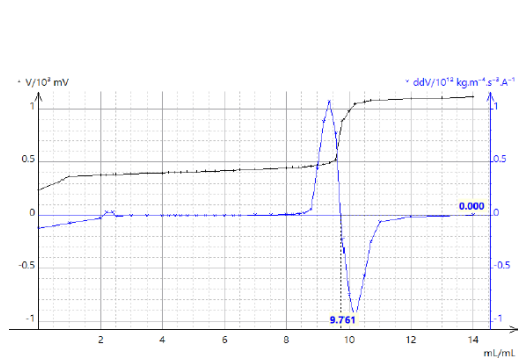
Coloration rose –rouge foncé

Coloration en fin de dosage : bleue

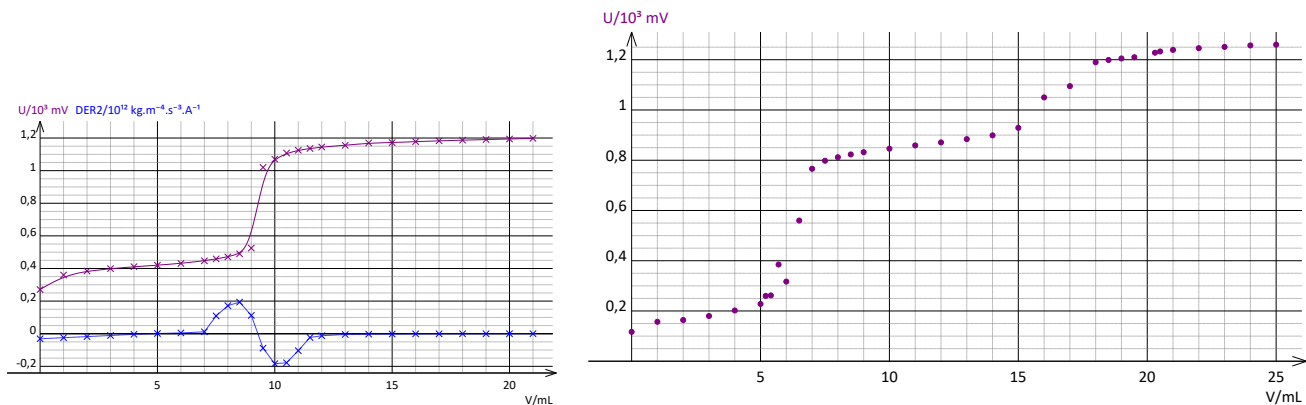


2 équivalences  
Par la méthode des dérivées, on obtient  **$V_{e1} = 6,0$  mL**  
 **$V_{e2} = 15,1$  mL**

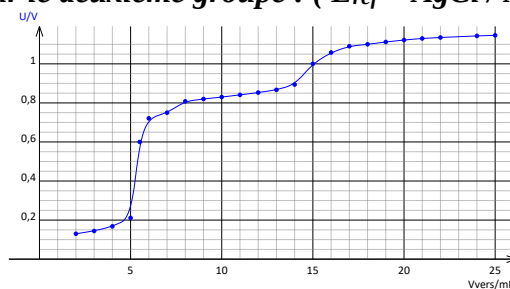
**Exemple de résultats obtenus pour le 1<sup>er</sup> groupe : ( $E_{ref} = ECS$ ) - année antérieure**



**Exemple de résultats obtenus pour le deuxième groupe : ( $E_{ref} = ECS$ ) année antérieure**



**Exemple de résultats obtenus pour le deuxième groupe : ( $E_{ref} = AgCl / Ag$ ) 2026**



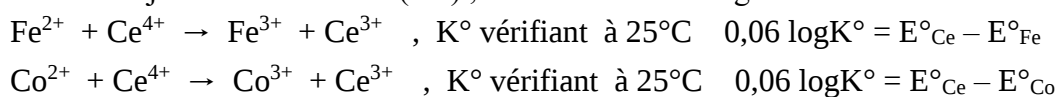
### Interprétation et exploitation des résultats expérimentaux

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



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

|                             |      |                             |
|-----------------------------|------|-----------------------------|
| $Co^{3+}$                   | 1,92 | <u><math>Co^{2+}</math></u> |
| <u><math>Ce^{4+}</math></u> | 1,44 | $Ce^{3+}$                   |
| $Fe^{3+}$                   | 0,77 | <u><math>Fe^{2+}</math></u> |

Il apparaît que la réaction n'est quantitative que pour les ions  $Co^{2+}$  (règle du  $\gamma$  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  $n(Ce^{4+})_{0 \rightarrow V_e} = n(Fe^{2+})_0$ ,

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

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 :

$U = E_{Pt} - E_{ref}$  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 :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 :  $\text{FeSO}_4^+$  et  $\text{FeSO}_4$ .

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

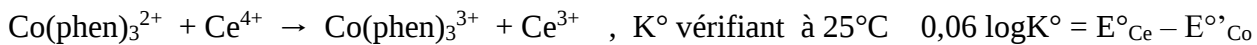
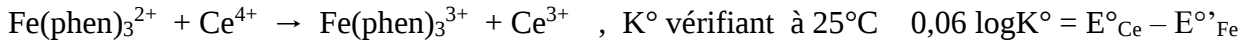
$$\text{Or } n(\text{Fe}^{2+})_0 + n(\text{Co}^{2+})_0 = 1,3 \cdot 10^{-3} + 8,8 \cdot 10^{-5} = 2,18 \cdot 10^{-4}$$

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

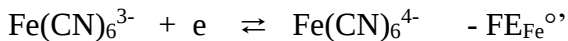
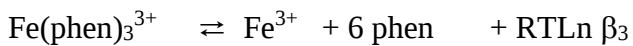
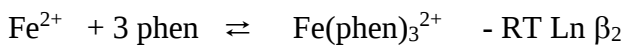
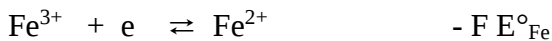
Lors de l'introduction de la phénanthroline solide dans l'échantillon dosé de la solution S , une coloration **rouge vif apparaît : on peut faire l'hypothèse raisonnable que les ions métalliques ont été complexés conformément à la deuxième partie du TP .**

**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



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

$$\text{et à } 25^\circ\text{C} : E^\circ_{\text{Fe}} = E^\circ_{\text{Fe}} - 0,06 \log \beta_3 + 0,06 \log \beta_2 \quad E^\circ_{\text{Fe}} = E^\circ_{\text{Fe}} + 0,06 \log \left( \frac{\beta_2}{\beta_3} \right)$$

$$\text{De même} : E^\circ_{\text{Co}} = E^\circ_{\text{Co}} - 0,06 \log \beta_3 + 0,06 \log \beta_2$$

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

On trouve les valeurs tabulées suivantes

$$\text{Pour le fer} : \log \beta_2 = 21,3 , \log \beta_3 = 14,1 \quad E^\circ_{\text{Fe}} = E^\circ_{\text{Fe}} + 0,06 \cdot (21,3 - 14,1) = E^\circ_{\text{Fe}} + 0,43 = \underline{1,20 \text{ V}}$$

$$\text{Pour le cobalt} \quad \log \beta_2 = 19,8 , \log \beta_3 = 44,4 \quad E^\circ_{\text{Fe}} = E^\circ_{\text{Fe}} + 0,06 \cdot (19,8 - 44,4) = E^\circ_{\text{Fe}} - 1,48 = \underline{0,44 \text{ V}}$$

### Analyse de la courbe expérimentale :

L'observation de deux équivalences confirme que les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et les ions  $\text{Co}^{2+}$  -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  $E^\circ_{\text{Co}} < E^\circ_{\text{Ce}}$  et  $E^\circ_{\text{Co}} < E^\circ_{\text{Fe}} < E^\circ_{\text{Ce}}$

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  $\text{Co}^{2+}$  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  $\text{Fe}^{2+}$  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<sup>ème</sup> dosage) =  $V_{e1}$  (premier dosage) ..

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

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

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

Par analogie aux résultats du premier dosage

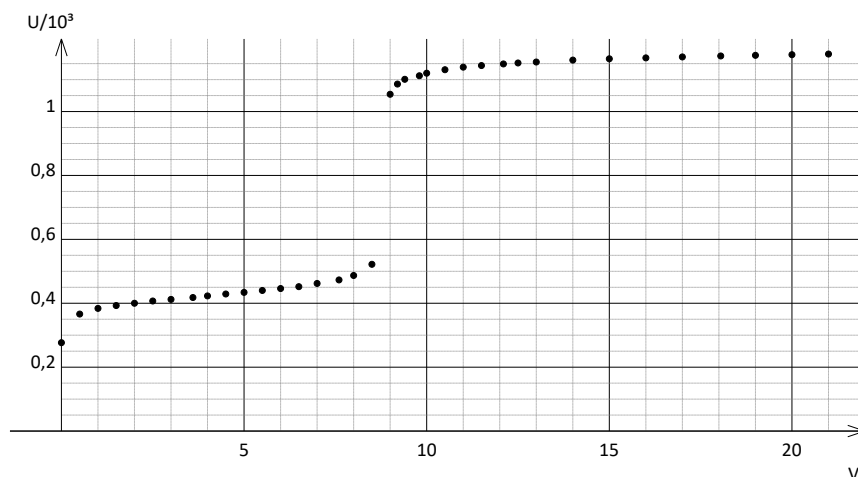
$$E_{\text{Pt}}(V_{e1}/2) = E_{\text{Co}^{3+}} \quad E_{\text{Pt}}((V_{e1} + V_{e2})/2) = E_{\text{Fe}^{3+}}$$

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

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

#### Annexe : test Labo

##### 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 ( $n = 1,01 \cdot 10^{-3}$  mol)

Agitation pendant 10 minutes puis solution abandonnée pendant 2h30

Coloration rose –rouge foncé

Coloration en fin de dosage : bleue

