

TP 11 : Potentiel redox

Ce TP a pour objectif de rappeler les principales caractéristiques du potentiel redox d'un couple redox

Questions préliminaires

Q1. Comment définiriez -vous le potentiel redox d'un couple redox ? Indiquer comment le mesurer pour les couples Ag^+ / Ag et $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$.

Q2. Pour les deux exemples précédents, indiquer l'expression de la relation de Nernst et proposer un protocole expérimental permettant de la vérifier.

Première partie : Influence du pH sur le potentiel redox

On se propose de tracer le diagramme potentiel-pH de l'argent en ne considérant que le couple $\text{Ag(I)} / \text{Ag}$. Dans les conditions usuelles de TP, l'argent au degré d'oxydation +I peut se trouver soit sous forme ionique Ag^+ , soit sous forme d'hydroxyde d'argent solide Ag(OH) .

Données

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

$$\text{pK}_a (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$$

■ Solutions aqueuses fournies :

Solution aqueuse de nitrate d'argent de concentration $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Solution aqueuse d'acide éthanóïque de concentration $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Solution aqueuse de soude de concentration $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

■ Solutions aqueuses à préparer

1) Dans une fiole jaugée de 100 mL, introduire 10,0 mL de solution de nitrate d'argent à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et 10,0 mL de solution d'acide éthanóïque à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée puis homogénéiser. Cette solution sera notée **A**.

2) Introduire 10,0 mL de solution A dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Cette solution sera notée **B** par la suite.

Q3. Déterminer le pH des solutions A et B

En négligeant toute réaction autre qu'une réaction acido basique, déterminer le pH de la solution obtenue en introduisant 1 mL de la solution de soude disponible dans la solution **A**.

Tracé du diagramme

Remplir une burette graduée avec 25 mL de la solution de soude fournie.

Verser la totalité de la solution **A** dans un bécher de 250 mL. Plonger dans cette solution une électrode d'argent (bien décappée et rincée à l'eau distillée), une électrode de verre et l'électrode au calomel saturée (ECS) protégée.

Relier l'ECS et l'électrode de verre au pH-mètre. Relier l'électrode d'argent et l'ECS au voltmètre.

Mesurer simultanément la différence de potentiel et le pH en ajoutant **goutte-à-goutte** la solution d'hydroxyde de sodium jusqu'à un volume de 3 à 4 mL environ. Tracer le graphe $E = f(\text{pH})$.

2) Procéder de la même façon avec la solution B.

Q4. Analyser les résultats expérimentaux et en particulier l'influence de la concentration de la solution de nitrate d'argent. Compléter le diagramme tracé de façon à faire apparaître les domaines de prédominance ou d'existence des différentes espèces.

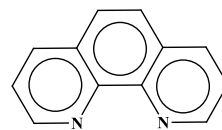
Déterminer la valeur du produit de solubilité de l'oxyde d'argent Ag(OH) .

Deuxième partie : Influence de la complexation sur le potentiel redox

La 1-10 phénanthroline est un ligand azoté classique de la chimie de coordination dont la formule est représentée ci -contre .

On la notera par la suite **phen**

Elle est disponible commercialement sous forme monohydratée avec les caractéristiques indiquées ci contre :



Empirical Formula $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$

Molecular Weight 198.22

Assay : 99%



Ce ligand bidentate donne avec la plupart des cations métalliques des complexes octaédriques stables. On se propose ici de regarder l'influence de la complexation sur le titrage redox d'un mélange d'ions Fe^{2+} et d'ions Co^{2+} par une solution d'ions cerriques .

Données :

$$E^{\circ} (Fe^{3+} / Fe^{2+}) = 0,77V$$

$$E^{\circ} (Co^{3+} / Co^{2+}) = 1,92V$$

$$E^{\circ} (Ce^{4+} / Ce^{3+}) = 1,44V$$

▪ **Préparation de la solution à doser** : Dans une fiole jaugée de 200 mL , introduire 0, 5096 g de sel de Mohr , 0,2141 g de chlorure de cobalt hexahydraté , 0,5 mL d'acide sulfurique à $0,05 \text{ molL}^{-1}$. Dissoudre et compléter avec de l'eau distillée .

▪ Réaliser un premier dosage sur un échantillon de 20,0 mL; la solution titrante est une solution acidifiée de sulfate de cérium (IV) de concentration $C = (1,50 \pm 0,01) \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$.

Le dosage est suivi par potentiométrie ; ne pas oublier de sauvegarder le fichier des valeurs de la grandeur mesurée U en fonction du volume V de la solution titrante .

▪ Réaliser un deuxième dosage en reprenant les conditions précédentes et en ayant ajouté sous agitation à environ **0,2 g de phen avant le dosage et après avoir attendu 30 minutes d'agitation** .

Q5. Déterminer les quantités de matière des espèces présentes dans la solution dosée pour les deux dosages

Q6. Pour chacun des titrages , analyser la courbe obtenue . Les réactions de dosage associées à chacune des parties des courbes et les relations aux équivalences sont en particulier attendues . Conclure sur l'intérêt de la phénantroline .

Q7. Pour le premier dosage (sans phénantroline) , donner l'expression de la grandeur mesurée U en fonction de V . En déduire la valeur du potentiel standard du couple Fe^{3+} / Fe^{2+} et du couple Ce^{4+} / Ce^{3+} . Comparer aux valeurs tabulées .

Q8. Pour le deuxième dosage (avec phénantroline) , préciser la composition du système pour les points particuliers des courbes . Les exploiter pour déterminer les potentiels redox standard des couples $Fe(III) / Fe(II)$ et $Co(III) / Co(II)$.