

**Exercice 5 (Banque PT , 2009)**

**1a.** La potentiométrie est une méthode analytique basée sur la mesure de la différence de potentiel entre 2 électrodes , une électrode de mesure et une électrode de référence .

$$\Delta E = E_{\text{mesure}} - E_{\text{référence}}$$

L'électrode de mesure est choisie en fonction du potentiel que l'on cherche à mesurer .

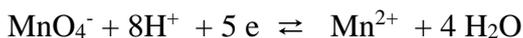
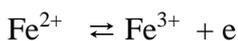
Ici , il s'agit du potentiel de la solution qui s'identifie au potentiel redox des couples présents dans la solution .

Pour ces couples , les espèces sont toutes des solutés ; l'électrode de mesure qui s'impose est une électrode inerte .

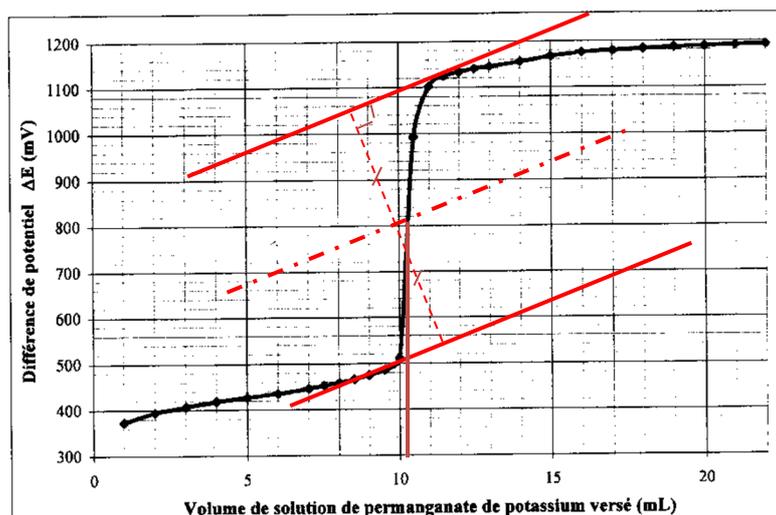
Usuellement on utilise une électrode de platine

**Electrodes utilisées : Electrode de platine ( mesure) et ECS ( référence)**

**1b.** Réaction support du dosage : réaction redox



**1c.** L'équivalence correspond au saut de potentiel ; le volume équivalent peut être alors déterminée par la méthode des tangentes .



On détermine  **$V_e = 10,2 \text{ mL}$**

1d. En tout point du dosage :  $E_{Pt} = E (Fe^{3+} / Fe^{2+})$  et  $E_{Pt} = E (MnO_4^- / Mn^{2+})$

Unicité du potentiel à l'équilibre

► Détermination de la composition de la solution présente dans le bécher en fonction du volume V de solution de permanganate versée



	$Fe^{2+}$	$MnO_4^-$	$Fe^{3+}$	$Mn^{2+}$
<b>Quantités introduites</b>	$CV_S$	$C_{Mn} V$	-	-
<b>Après la réaction</b>				
$V < V_e$ <b><math>MnO_4^-</math> limitant</b>	$CV_S - 5 C_{Mn} V$	-	$5 C_{Mn} V$	$C_{Mn} V$
$V = V_e$	-	-	$CV_S = 5 C_{Mn} V_e$	$C_{Mn} V_e$
$V > V_e$ <b><math>Fe^{2+}</math> limitant</b>	-	$C_{Mn} (V - V_e)$	$CV_S$	$C_{Mn} V_e$

Avant l'équivalence  $E_{Pt} = E (Fe^{3+} / Fe^{2+}) = E^\circ_{Fe} + 0,06 \log \left( \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$

$$E_{Pt} = E^\circ_{Fe} + 0,06 \log \left( \frac{5C_{Mn}V}{CV_S - 5C_{Mn}V} \right)$$

### Equivalence :

▪ *Définition* : point particulier du dosage pour lequel on a introduit juste la quantité suffisante pour consommer la totalité de l'espèce dosée selon la stoechiométrie de la réaction de dosage .

▪ *Relation à l'équivalence* : elle ne peut pas être écrite sans avoir au préalable écrit la réaction de dosage puisqu'elle dépend de sa stoechiométrie .

Pour le dosage considéré :  $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$

$$\frac{n(MnO_4^-)_{0 \rightarrow V_e}}{1} = \frac{n(Fe^{2+})_0}{5}$$

$$CV_S = 5 C_{Mn} V_e$$

D'où

Avant l'équivalence :  $E_{Pt} = E^\circ_{Fe} + 0,06 \log \left( \frac{5C_{Mn}V}{5C_{Mn}V_e - 5C_{Mn}V} \right) = E^\circ_{Fe} + 0,06 \log \left( \frac{V}{V_e - V} \right)$

Conséquence **Pour  $V = V_e / 2$   $E_{Pt} = E^\circ_{Fe}$**

*Remarque* : A la demi équivalence , la moitié du réactif dosé ( $Fe^{2+}$ ) a été consommé :  $[Fe^{2+}]_{V_e/2} = [Fe^{3+}]_{V_e/2}$

**Relation généralisable à tout dosage**

**D'où directement  $E_{Pt} (V = V_e/2) = E^\circ$**

Sur le graphe on lit pour  $V = 10,2 / 2 = 5,1$  mL  $\Delta E = 420$  mV

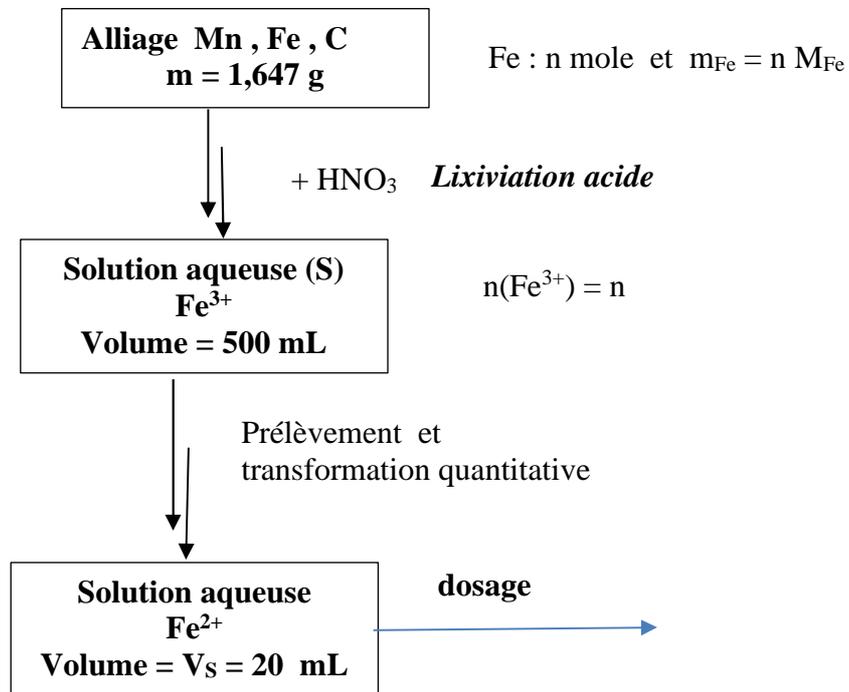
$$E_{Pt} = \Delta E + E_{ref} = 665$$
 mV

$$E^\circ_{Fe} = 0,665$$
 V

2. Détermination de la concentration en ions  $\text{Fe}^{2+}$  : utiliser la relation à l'équivalence

$$\boxed{CV_S = 5 C_{\text{Mn}} V_e} \quad C = 5 * 2,0 \cdot 10^{-2} * 10,2 / 20 \quad C = 5,1 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

### Détermination du pourcentage massique



Soit  $w$  la fraction massique en fer de l'alliage . Par définition  $w = \frac{m_{\text{Fe}}}{m}$

$m_{\text{Fe}} = n M_{\text{Fe}}$  avec  $n$  : quantité contenue dans  $V = 500 \text{ mL}$  de la solution S  
 $n = CV$  ;  $C$  déterminée par le dosage

$$n = 5,1 \cdot 10^{-2} * 0,5 = 0,0255 \text{ mol} \quad ; \quad m_{\text{Fe}} = 1,428 \text{ g} \quad \text{et} \quad \boxed{w = 0,867 \text{ ou } 86,7\%}$$