

POTENTIOMETRIE D'OXYDO-REDUCTION :
DOSAGE D'UNE SOLUTION D'IONS FER (II)
PAR UNE SOLUTION D'IONS CERIUM (IV)

I- Potentiométrie rédox : Dosages

On constitue une pile à l'aide de :

- deux électrodes plongeant dans la solution à étudier :
 - * une électrode de référence, dont le potentiel est fixe : électrode au calomel; (E_R)
 - * une électrode de mesure : électrode de platine, prenant le potentiel à mesurer; (E_{Pt})
- un millivoltmètre électronique, qui mesure la d.d.p. entre les électrodes :

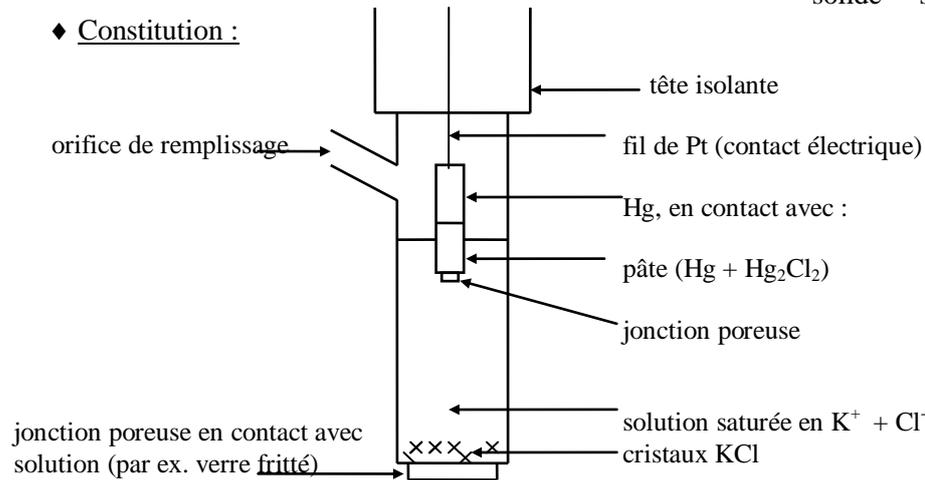
$$U = E_{Pt} - E_R \quad (\text{par construction de l'appareil}).$$

On étudie la variation de U en fonction du volume de réactif versé.

1) Electrodes

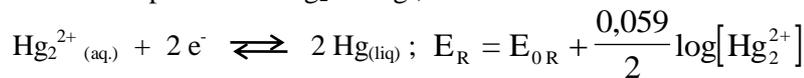
a) Electrode de référence : électrode au calomel à KCl saturé : Hg / Hg₂Cl₂ / KCl
calomel
solide sat.

♦ Constitution :

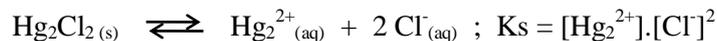


♦ potentiel :

- Celui du couple rédox : Hg₂²⁺ / Hg ; il est constant.



- Hg₂Cl₂ est un solide très peu soluble dans l'eau :



$$- E_R = E_{0R} + \frac{0,059}{2} \log \frac{K_S}{[\text{Cl}^-]^2}$$

[Cl⁻] est constant (puisque la solution K⁺ + Cl⁻ est saturée, en équilibre avec KCl solide).
 Donc E_R est constant ; A 25 °C, pour une électrode à KCl saturé, E_{E.C.S} = 0,245 V

Remarque : il existe des électrodes au calomel à KCl non saturé (par exemple KCl à 1 mol.L⁻¹); leur potentiel est également constant (car la quantité de Cl⁻ est telle qu'on peut considérer

Cl⁻ comme constant), mais différent de 0,245 V. Il faut périodiquement changer la solution de KCl.

◆ Précautions d'emploi :

- Conservée dans un tube de protection contenant une solution de KCl saturé (la pastille de verre fritté à son extrémité inférieure ne doit pas s'obstruer en séchant).
- Vérifier le niveau de la solution interne de KCl; compléter le remplissage si nécessaire.
- S'assurer de la présence de quelques cristaux de KCl en excès à la base de l'électrode; sinon, en remettre.
- Ouvrir l'électrode au moins un instant pour la mettre à la pression atmosphérique.

b) Electrode de mesure : électrode de platine; inattaquable

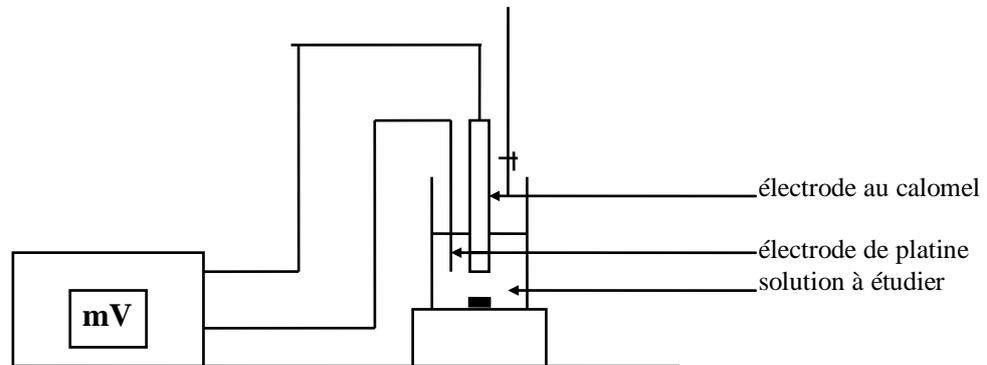
Plongée dans le système rédox : $ox. + n.e^- \rightleftharpoons red$, elle prend le potentiel d'équilibre de ce système :

$$E_{Pt} = E_{0\ ox/red} + \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{[ox]}{[red]}$$

2) Pile :

Pt // solution à étudier // électrode au calomel à KCl sat.

$$U = E_{Pt} - E_{E.C.S} = E_{Pt} - 0,245 \quad (V)$$



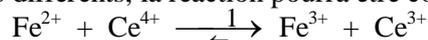
II- Dosage : Fe²⁺ / Ce⁴⁺ :

1) Equation de réaction :

Les deux couples suivants sont en présence :

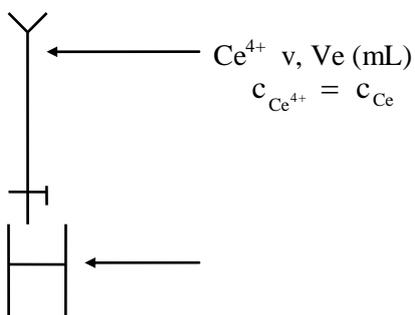


Le réducteur le plus fort (Fe²⁺) agit sur l'oxydant le plus fort (Ce⁴⁺); les potentiels standards étant très différents, la réaction pourra être considérée comme totale dans le sens 1 :



2) Etude de la variation du potentiel de l'électrode de mesure, E_{Pt}, en fonction du volume V (mL) de solution de cérium (IV) versé :

a) v < V_e



Dans le bécher : Fe²⁺ en excès, Fe³⁺ formé, Ce³⁺ formé, Ce⁴⁺ traces.

Il existe donc deux couples en équilibre chimique :

$$E_{Fe} = E_{Ce} = E_{Pt}$$

L'équilibre est d'autant plus déplacé dans le sens 1 que Fe²⁺ est en excès ;
Ce⁴⁺ agit immédiatement.

$$\begin{aligned} & \text{Fe}^{2+} \quad E \text{ (mL)} \\ & c_{\text{Fe}^{2+}} = c_{\text{Fe}} \end{aligned}$$

Le potentiel sera calculé à partir du couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$, dont les concentrations peuvent être connues (contrairement à celle de Ce^{4+} , à l'état de traces):

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{c_{\text{Ce}} \cdot v}{E + v} ; [\text{Fe}^{2+}] = \frac{c_{\text{Fe}} \cdot E - c_{\text{Ce}} \cdot v}{E + v}$$

Au point équivalent : $c_{\text{Fe}} \cdot E = c_{\text{Ce}} \cdot v$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{c_{\text{Ce}} \cdot (v - v)}{E + v} \quad \text{et} \quad \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{c_{\text{Ce}} \cdot v}{c_{\text{Ce}} \cdot (v - v)} = \frac{v}{v - v}$$

$$E_{\text{Pt}} = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 0,059 \cdot \log \frac{v}{v - v}$$

Demi-équivalence : $v = \frac{v_e}{2} ; \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 1 ; E_{\text{Pt}} = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$

b) $v > v_e$:

L'équilibre est d'autant plus déplacé dans le sens 1 que Ce^{4+} est en excès.
Dans le bécher : Fe^{3+} formé, Ce^{3+} formé, Ce^{4+} en excès, Fe^{2+} traces.

Le potentiel sera calculé à partir du couple $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$, dont les quantités peuvent être calculées (pas de traces) :

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{c_{\text{Fe}} \cdot E}{E + v} = \frac{c_{\text{Ce}} \cdot v_e}{E + v} ; [\text{Ce}^{4+}] = \frac{c_{\text{Ce}} \cdot v - c_{\text{Ce}} \cdot v_e}{E + v} = \frac{c_{\text{Ce}} \cdot (v - v_e)}{E + v}$$

$$\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = \frac{v - v_e}{v_e} ;$$

$$E_{\text{Pt}} = E^\circ(\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}) + 0,059 \cdot \log \frac{v - v_e}{v_e}$$

$$v = 2 \cdot v_e : \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = 1 ; E_{\text{Pt}} = E^\circ(\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+})$$

c) $v = v_e$:

dans le bécher : Ce^{3+} formé, Fe^{3+} formé, Ce^{4+} traces, Fe^{2+} traces.

* quel que soit v : $[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]$

* Au point équivalent seulement :

- nb mol Ce^{4+} versé = nb mol Fe^{2+} au départ.

- nb mol Ce^{4+} ayant réagi = nb mol Fe^{2+} ayant réagi

$$- \text{nb mol Ce}^{4+} \text{ restant} = \text{nb mol Fe}^{2+} \text{ restant}$$

$$\Rightarrow [\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}]$$

Le potentiel E_{Pt} peut être exprimé à partir de chacun des deux couples :

$$E_{Pt} = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 0,059 \cdot \log \left[\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right]$$

$$E_{Pt} = E^\circ(\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}) + 0,059 \cdot \log \left[\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \right]$$

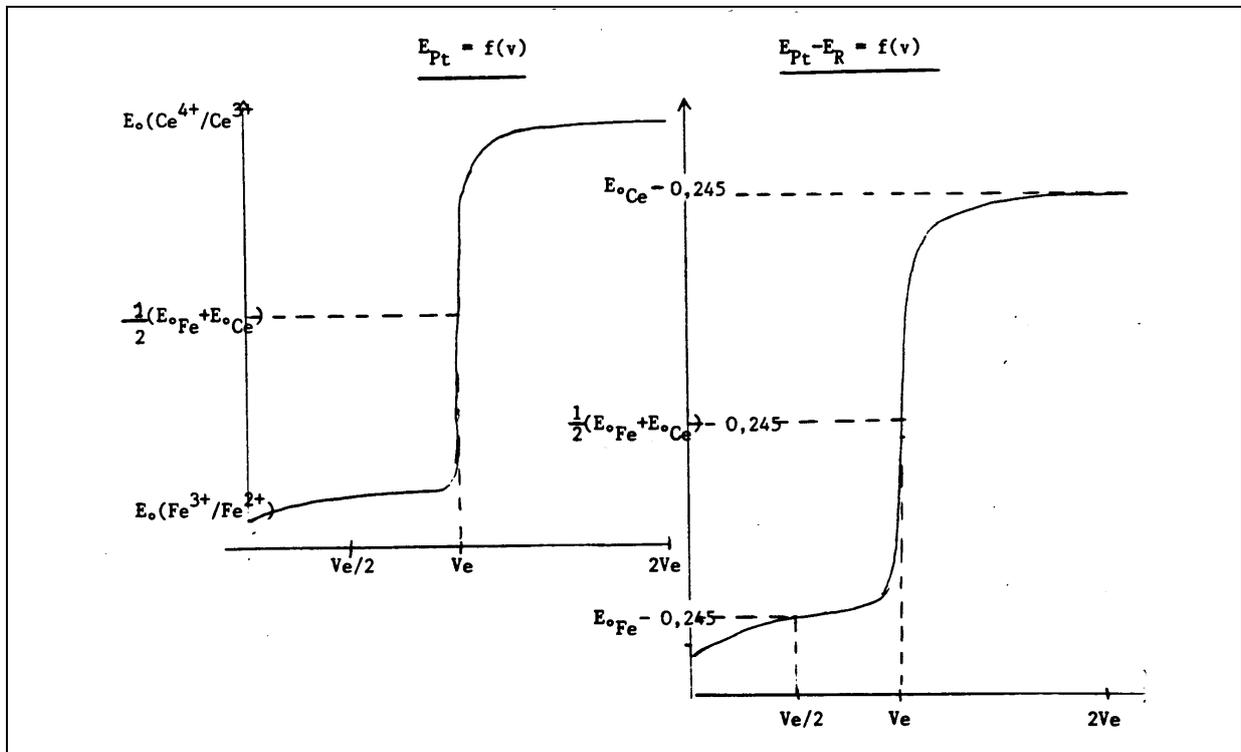
$$2 \cdot E_{Pt} = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + E^\circ(\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}) + 0,059 \cdot \log \left[\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \cdot \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \right]$$

$$E_{Pt} = \frac{1}{2} \cdot [E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + E^\circ(\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+})]$$

d) A.N.: $c_{Ce} = c_{Fe} = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $E = V_e = 20,00 \text{ mL}$

v	1	3	5	7	10	13	15	19	19,9	20	20,1	21	25	40
$E_{Pt} \text{ (v)}$	0,604	0,635	0,652	0,664	0,680	0,696	0,708	0,755	0,815	1,06	1,30	1,36	1,40	1,44
$E_{Pt} - E_{E.C.S} \text{ (v)}$	0,359				0,435					0,815				1,19

On constate : E_{Pt} toujours supérieur à E_R , donc E_{Pt} : pôle + , E_R : pôle -



Préparation d'une solution de sulfate de cérium (IV)

Pour 1 L de solution de sulfate de cérium (IV) tétrahydraté à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$:

- peser 40,43 g de sulfate de cérium (IV) tétrahydraté dans un bécher de 500 mL,
- ajouter 56 mL d'un mélange d'acide sulfurique et d'eau dans le rapport 1 :1,
- agiter en faisant des ajouts fréquents d'eau et en chauffant doucement jusqu'à dissolution complète,
- transférer le mélange dans une fiole jaugée de 1 L,
- quand la solution est froide, compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.