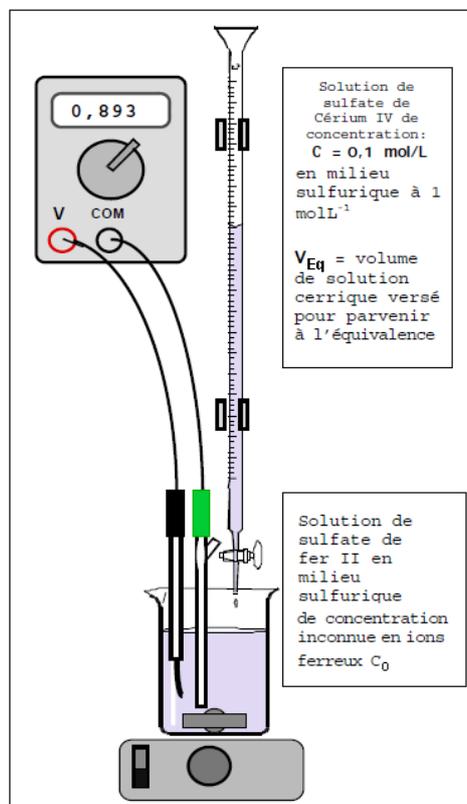


Titration potentiométrique des ions fer (II) par les ions cérium (IV)

On réalise le titrage d'un volume $V_0 = 40 \text{ mL}$ d'une solution de sel de Mohr (ions Fe^{2+}), de concentration C_0 , par une solution de sulfate de cérium (ions Ce^{4+}) de concentration $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

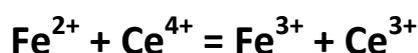
La réaction de titrage est une réaction d'oxydoréduction suivie par potentiométrie à l'aide de deux électrodes : une électrode de mesure en platine et une électrode de référence à l'argent/chlorure d'argent.

. Dispositif expérimental :



. Réaction de titrage :

Les couples redox qui interviennent dans la réaction de titrage sont les couples $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ et $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$:



La constante d'équilibre de la réaction est :

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Ce}^{4+}]}$$

Pour le couple redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, l'expression de l'équation de Nernst est :

$$E_1 = E^\circ_1 + 0,06 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \quad \text{avec } E^\circ_1 = E^\circ_{(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})}$$

Pour le couple redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, l'expression de l'équation de Nernst est :

$$E_2 = E^\circ_2 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad \text{avec } E^\circ_2 = E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}$$

A l'équilibre, les potentiels de Nernst des différents couples sont égaux :

$$E_1 = E_2$$

D'où :

$$E^\circ_1 + 0,06 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = E^\circ_2 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E^\circ_1 - E^\circ_2 = 0,06 \left(\log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} - \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \right)$$

$$E^\circ_1 - E^\circ_2 = 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{Ce}^{4+}]} = 0,06 \log K$$

$$\log K = (E^\circ_1 - E^\circ_2) / 0,06$$

$$K = 10^{\frac{E^\circ_1 - E^\circ_2}{0,06}}$$

En milieu sulfurique, $E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = 0,68 \text{ V}$ et $E^\circ_{(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})} = 1,46 \text{ V}$.

$$\text{On a alors : } K = 10^{\frac{1,46 - 0,68}{0,06}} = 10^{13}$$

La réaction est donc quasi-totale.

Tableau d'avancement pour un volume V de solution introduite :

	Fe^{2+}	$+$	Ce^{4+}	\rightarrow	Fe^{3+}	$+$	Ce^{3+}
EI	$C_0 \cdot V_0$		$C \cdot V$		0		0
EF	$C_0 \cdot V_0 - \xi$		$C \cdot V - \xi$		ξ		ξ

A l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques, ainsi : $C_0 \cdot V_0 - \xi = 0$ et $C \cdot V_{\text{eq}} - \xi = 0$ d'où

$$C_0 \cdot V_0 = C \cdot V_{\text{eq}}$$

Détermination du potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Quand le volume de solution de sulfate de cérium versé, V, est inférieur au volume équivalent, V_{eq} , les ions Ce^{4+} sont limitant et le potentiel de la solution dépend de celui du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

$$E = E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + 0,06 \log \frac{C \cdot V / V_{\text{tot}}}{(C_0 \cdot V_0 - C \cdot V) / V_{\text{tot}}}$$

$$E = E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + 0,06 \log \frac{C \cdot V}{(C_0 \cdot V_0 - C \cdot V)}$$

Avec $C_0 \cdot V_0 = C \cdot V_{\text{eq}}$:

$$E = E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + 0,06 \log \frac{C \cdot V}{(C \cdot V_{\text{eq}} - C \cdot V)} = E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + 0,06 \log \frac{V}{(V_{\text{eq}} - V)}$$

En posant $x = V/V_{\text{eq}}$:

$$E = E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + 0,06 \log \frac{x}{(1-x)}$$

A la demi-équivalence ($V = V_{\text{eq}}/2$), $x = 1/2$, donc :

$$E = E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}$$

Détermination du potentiel standard du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$

Quand le volume de solution de sulfate de cérium versé, V, est supérieur au volume équivalent, V_{eq} , les ions Fe^{2+} sont limitant et le potentiel de la solution dépend de celui du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$.

$$E = E^\circ_{(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})} + 0,06 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = E^\circ_{(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})} + 0,06 \log \frac{(C \cdot V - C \cdot V_{\text{eq}}) / V_{\text{tot}}}{C \cdot V_{\text{eq}} / V_{\text{tot}}}$$

$$E = E^\circ_{(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})} + 0,06 \log \frac{V - V_{\text{eq}}}{V_{\text{eq}}}$$

En posant $x = V/V_{\text{eq}}$:

$$E = E^\circ_{(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})} + 0,06 \log (x - 1)$$

Pour $x = 2$, soit $V = 2V_{\text{eq}}$:

$$E = E^\circ_{(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})}$$

Exploitation des résultats expérimentaux

Le potentiel de l'électrode de référence au l'argent/chlorure d'argent étant $E_{\text{ref}} = 0,220\text{V}$, le potentiel mesuré est :

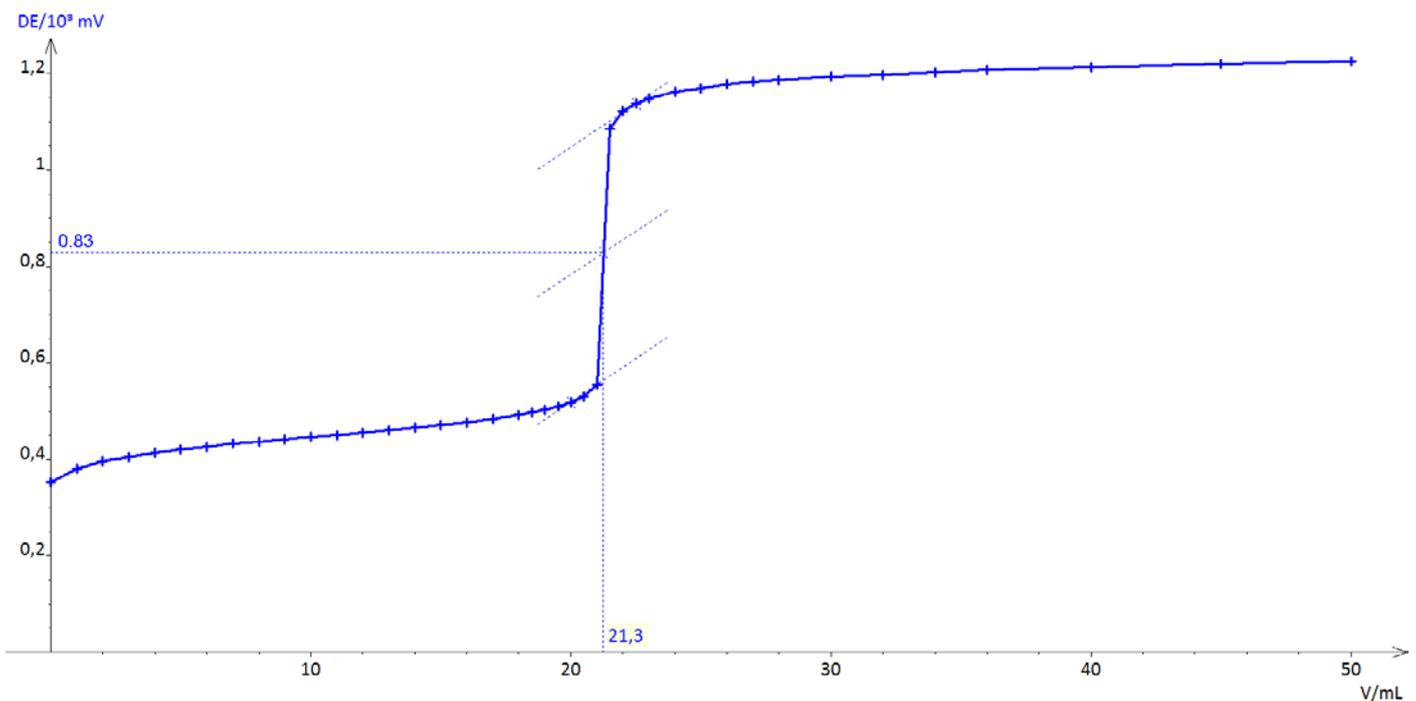
$$\Delta E = E_{\text{sol}} - E_{\text{ref}}$$

D'où :

$$E_{\text{sol}} = \Delta E + E_{\text{ref}} = \Delta E + 0,220 \text{ (en V)}$$

Détermination de la concentration de la solution de Fer(II)

La courbe ci-dessous représente la différence de potentiel ΔE (mV) en fonction du volume V (mL) de solution de sulfate de cérium versé :



En utilisant la méthode des tangentes, on trouve : $V_{eq} = 21,3 \text{ mL}$.

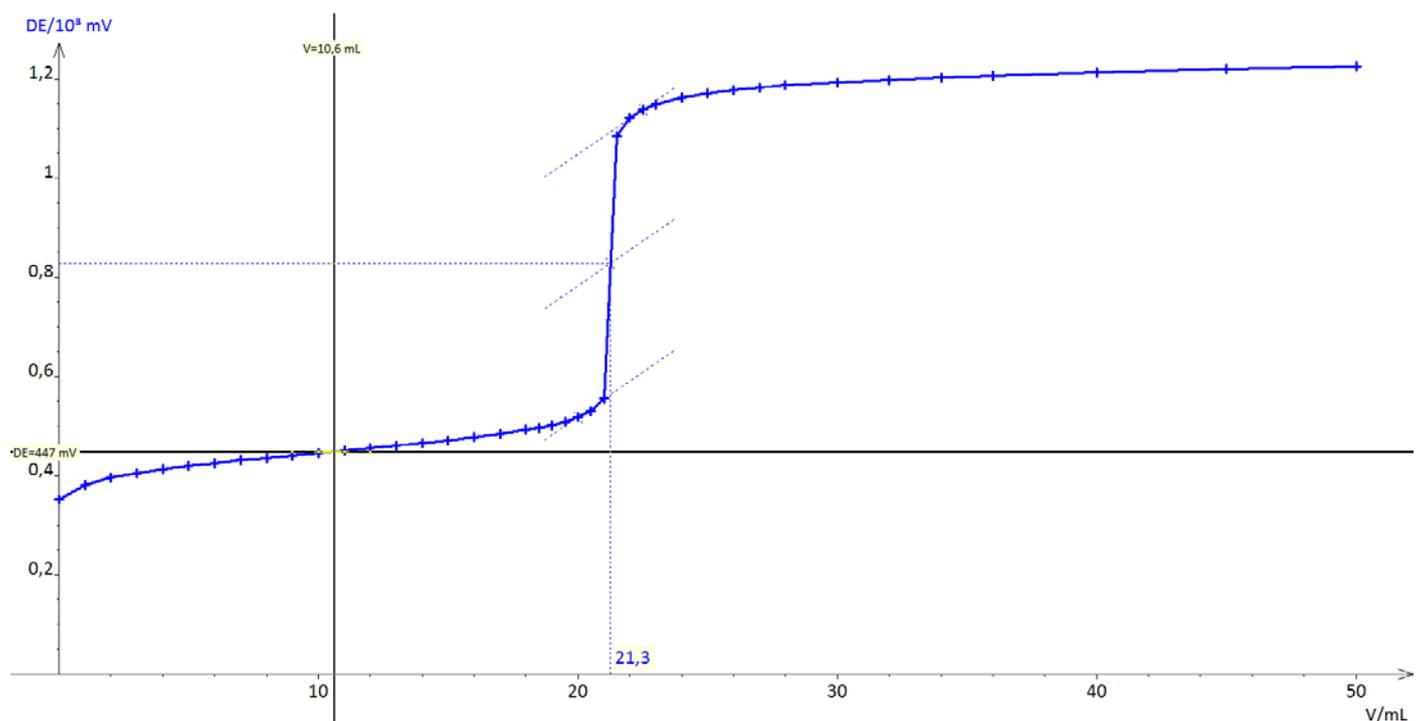
Ainsi, on trouve : $C_0 = C \cdot \frac{V_{eq}}{V_0} = 0,1 \times 21,3/40 = 0,053 \text{ mol.L}^{-1}$

- Détermination du potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

A la demi-équivalence ($V = V_{eq}/2 = 10,65 \text{ mL}$), on mesure $\Delta E_{(eq/2)} = 447 \text{ mV}$.

On en déduit : $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \Delta E_{(eq/2)} + E_{ref} = 447 + 220 = 667 \text{ mV}$

La valeur mesurée est proche de la valeur théorique ($E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 680 \text{ mV}$ en milieu acide).

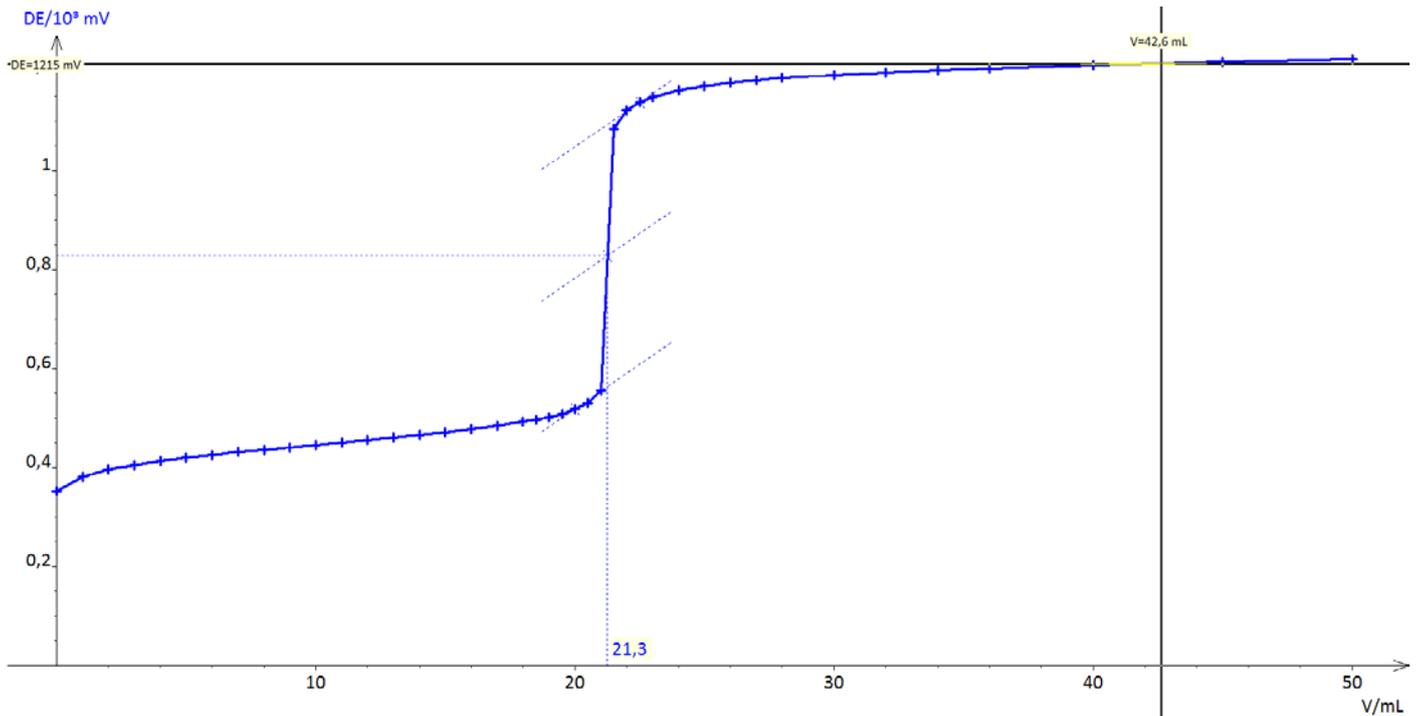


- Détermination du potentiel standard du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$

A la double équivalence ($V = 2 V_{eq} = 42,6 \text{ mL}$), on mesure $\Delta E_{(2eq)} = 1215 \text{ mV}$.

On en déduit : $E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = \Delta E_{(2eq)} + E_{ref} = 1215 + 220 = 1435 \text{ mV}$

La valeur mesurée est proche de la valeur théorique ($E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1460 \text{ mV}$ en milieu acide).



Remarques :

Le titrage peut être réalisé sans mesure potentiométrique en utilisant un indicateur rédox.

Celui-ci est constitué d'un couple redox dont les formes oxydées et réduites sont de couleurs différentes :



La loi de Nernst à un tel indicateur s'écrit :

$$E = E^\circ(\text{Ind}_{\text{Ox}}/\text{Ind}_{\text{Red}}) + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{Red}}]}$$

Il en résulte que lorsque $[\text{Ind}_{\text{Ox}}]=[\text{Ind}_{\text{Red}}]$, alors $E = E^\circ(\text{Ind}_{\text{Ox}}/\text{Ind}_{\text{Red}})$.

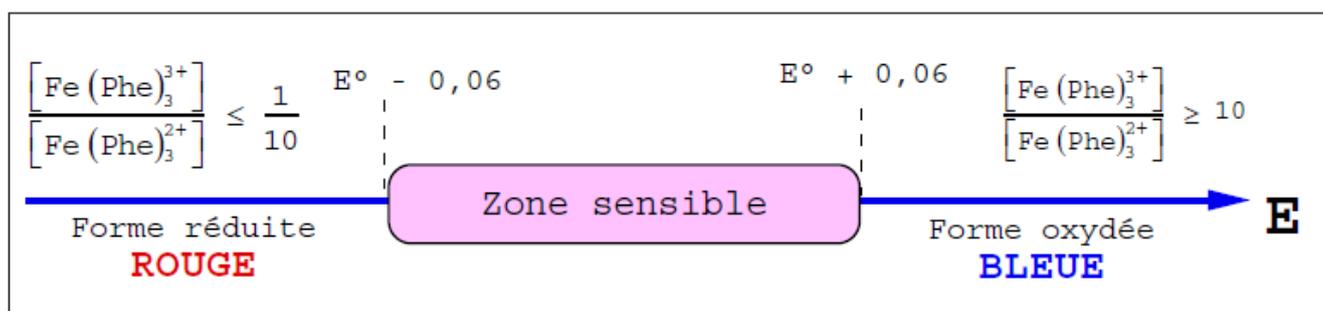
Pour qu'un indicateur soit bien adapté à un dosage rédox, il faut que la valeur de $E^\circ(\text{Ind}_{\text{Ox}}/\text{Ind}_{\text{Red}})$ se situe dans la courbe de dosage à l'intérieur du saut de potentiel et que la zone sensible soit contenue dans la région correspondant à ce saut de potentiel.

La zone sensible d'un indicateur rédox est définie par le rapport des concentrations des formes oxydées et réduites :

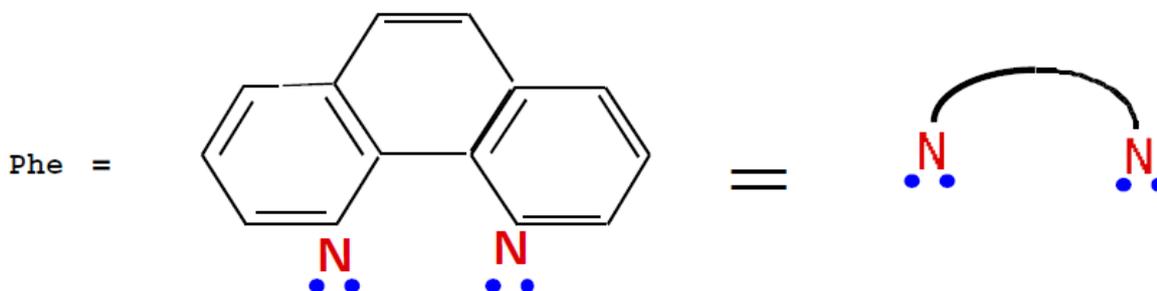
- Quand $\frac{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{Red}}]} \leq \frac{1}{10}$ ($E \leq E^\circ(\text{Ind}_{\text{Ox}}/\text{Ind}_{\text{Red}}) - \frac{0,06}{n}$), la forme réduite est prédominante
- Quand $\frac{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{Red}}]} \geq 10$ ($E \geq E^\circ(\text{Ind}_{\text{Ox}}/\text{Ind}_{\text{Red}}) + \frac{0,06}{n}$), la forme oxydée est prédominante

D'après le tableau ci-dessous, c'est L'ORTHOPHENANTHROLINE FERREUSE (ou ferroïne) qui est l'indicateur redox le mieux adapté pour ce titrage.

Indicateur	Couleur forme oxydée	Couleur forme réduite	E° (mV) /esh à pH = 0
Rouge neutre	rouge	incolore	240
Bleu de méthylène	bleu	incolore	520
Diphénylamine	violet	incolore	760
o-phénanthroline ferreuse	Bleu pâle	Rouge	1060

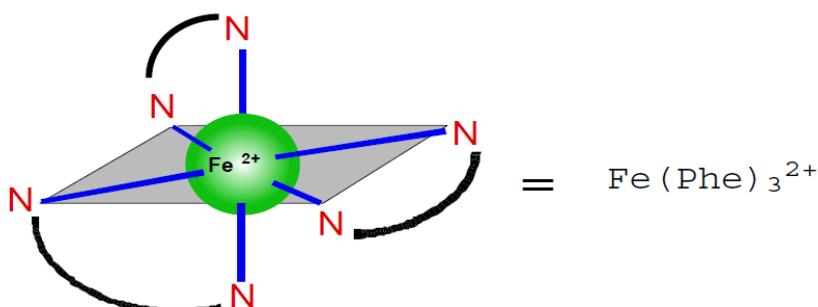


Les phénanthrolines ferreuse et ferrique sont des complexes de coordination formés à partir de l'ion central Fe^{2+} (respectivement Fe^{3+}) d'une part, et à partir du ligand bidenté phénanthroline d'autre part. Ce dernier sera désigné en abrégé par **Phe**.



Il se forme une liaison de coordination (ou dative) entre :

- le doublet non liant (représenté en bleu) de chaque atome d'azote
- et l'ion central Fe^{2+} ou Fe^{3+} .



Dans le cas de la l'orthophénanthroline ferrique, l'ion Fe^{2+} est remplacé par Fe^{3+} .