

2013/2014

COMPTE RENDU

LC 24: DOSAGES SUIVIS PAR POTENTIOMETRIE (CP) (pH-métrie exclue)

Marceau Hénot (marceau.henot@ens-cachan.fr)

Plan:

I - Principe des dosages potentiométriques

1 - Présentation

2 - Classification des électrodes

II - Dosage potentiométrique de Fe^{2+} par Ce^{4+} (ref ② p 81)

III - Dosage potentiométrique d'un mélange de I^- et Cl^- par Ag^+
(ref ③ p 264, ① p 353)

Commentaires du correcteur:

- Il faut insister sur la progression logique dans le plan
- Le 1^{er} dosage est un peu compliqué, on n'a pas que $E_{\frac{1}{2}\text{eq}} = E^{\circ}_1$ et $E_{2\text{eq}} = E^{\circ}_2$ par exemple.
- Il ne faut pas avoir l'air de prendre les pts au hasard pour le dosage devant le jury.

→ À la place du 1^{er} dosage, on pourrait peut-être faire le dosage de KMnO_4 par du sel de Mohr (ref ① p 121), dans ce cas on a bien $E_{\frac{1}{2}\text{eq}} = E^{\circ}_1$ et il est bien expliqué pourquoi $E_{2\text{eq}} \neq E^{\circ}_2$ pour cette réaction.

→ pour le III, j'ai utilisé la ref ③ mais il faudrait mieux utiliser ① pour ne pas prendre le risque d'oublier le manchon sur l'ECS (non précisé ds ③)

BIBLIO

① Des expériences de la famille Redox, Cachan-Hemillat (CAC-RO)

② L'oxydoréduction, SARRAZIN

③ Chimie inorganique et générale, BRENON-AUDAT

LC24: Dosages suivis par potentiométrie (pH-métrie exclue)

①

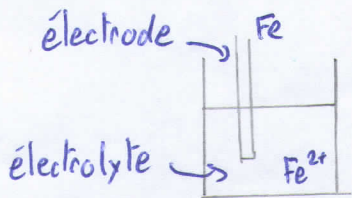
Niveau: CP1

Prerequis: Réaction d'oxydo-réduction, formule de Nernst
Réaction de précipitation

I - Principe des dosages potentiométriques

1 - principe

On considère une ram d'oxydo-réduction : $Fe^{2+} + 2e^- = Fe$

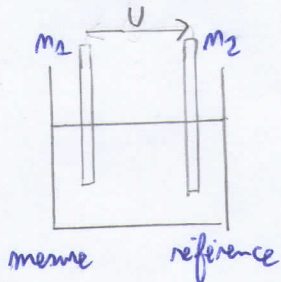


on a un transfert d' e^- entre la solution et l'électrode
 \Rightarrow il existe une DDP

Elle s'exprime avec la formule de Nernst :

$$E = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Fe^{2+}}^{Ox}}{a_{Fe}^{Red}} = E_{Fe^{2+}/Fe}^0 + \frac{0,06}{2} \log \left[\frac{[Fe^{2+}]}{C_0} \right]$$

Si on connaît E , on peut connaître $[Fe^{2+}]$. Mais on ne peut pas mesurer E directement. On utilise une électrode de référence :



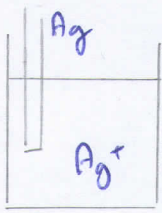
$$U = E_{m1} - E_{m2} = \underbrace{(E_{m1} - E_s)}_E - \underbrace{(E_{m2} - E_s)}_{\text{indépendant de } [Fe^{2+}] \text{ et connu.}}$$

Rq: E est un potentiel, il est def à une constante près.

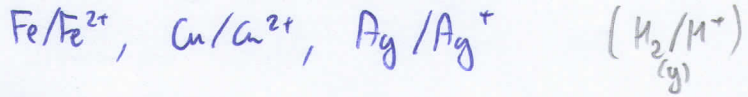
Le 0 est défini: comme le potentiel de l'électrode standard à Hydrogène (E_{SH})
(électrode théorique)

2 - Classification des électrodes

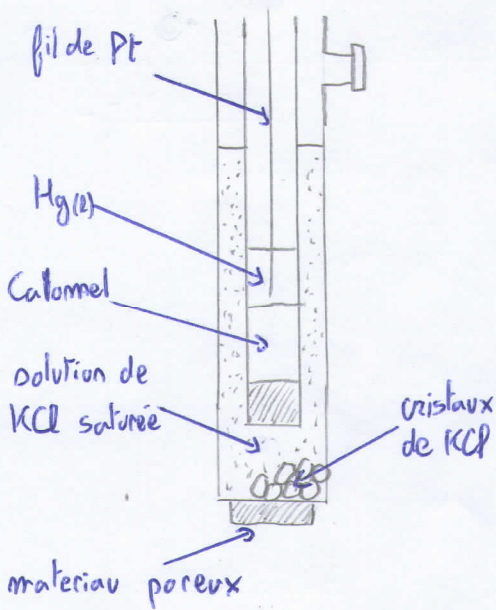
→ électrodes de 1^{ère} espèce



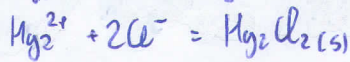
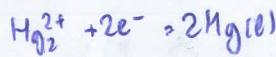
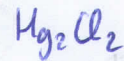
Électrode constituée du réducteur du couple dont l'oxydant est en solution



→ électrodes de 2^e espèce, exemple de l'électrode au calomel saturé



calomel : chlorure mercurique



$E = E^0_{Hg_2^{2+}/Hg} + \frac{0.06}{2} \log [Hg_2^{2+}]$ et $[Hg_2^{2+}][Cl^-]^2 = K_{CS}$

donc E ne dépend que de T et de $[Cl^-]$

or la solution est saturée en KCl

$[Cl^-] = \text{const}$

donc E ne dépend que de T, $E = 0,246 V$ à $25^\circ C$

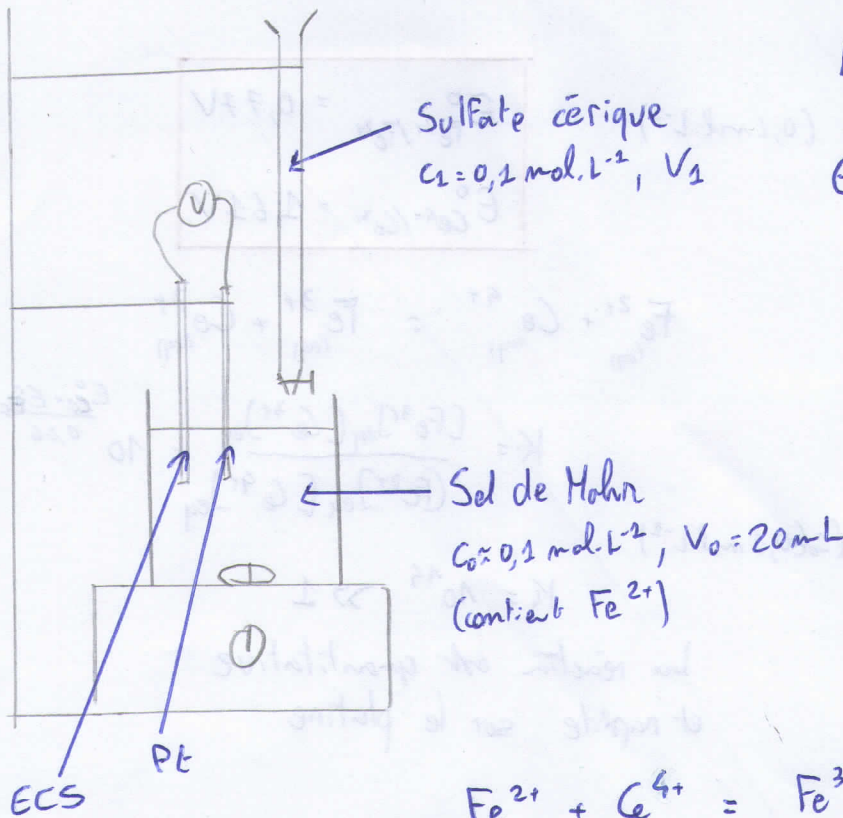
Rq: Si il y a du Ag^+ dans la solution, il y a précipitation $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$
 On empêche cela en ajoutant un mandon contenant KNO_3 , ce qui évite le contact entre Ag^+ et Cl^- .

→ électrode de 3^e espèce

électrode en métal inerte (Pt), la solution contient Ox et Red

II - Dosage potentiométrique de Fe^{2+} par Ce^{4+} (Sarrasin p81)

3

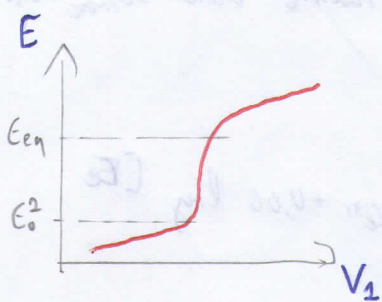


$$E_1^0 = E_{Fe^{2+}/Fe^{3+}}^0 = 0,77V$$

$$E_2^0 = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^0 = 1,61V$$



$$K = \frac{[Fe^{3+}][Ce^{3+}]}{[Fe^{2+}][Ce^{4+}]} = 10^{\frac{E_2^0 - E_1^0}{0,06}} = 10^{14} \gg 1 \quad \text{réaction quantitative}$$



On a: $E = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ (1)

→ à la 1^{ère} goutte de Ce^{4+} , $[Fe^{3+}] < [Fe^{2+}]$ donc $E < E_1^0$

On a aussi: $E = E_2^0 + 0,06 \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$ (2)

(1) + (2) ⇒ $2E = E_1^0 + E_2^0 + \log \frac{[Fe^{3+}][Ce^{4+}]}{[Fe^{2+}][Ce^{3+}]}$

→ à l'équivalence: $E_{eq} = \frac{1}{2}(E_1^0 + E_2^0) = 1,2V$

→ juste après on a $[Ce^{4+}] > [Fe^{2+}]$ donc $E > E_{eq}$

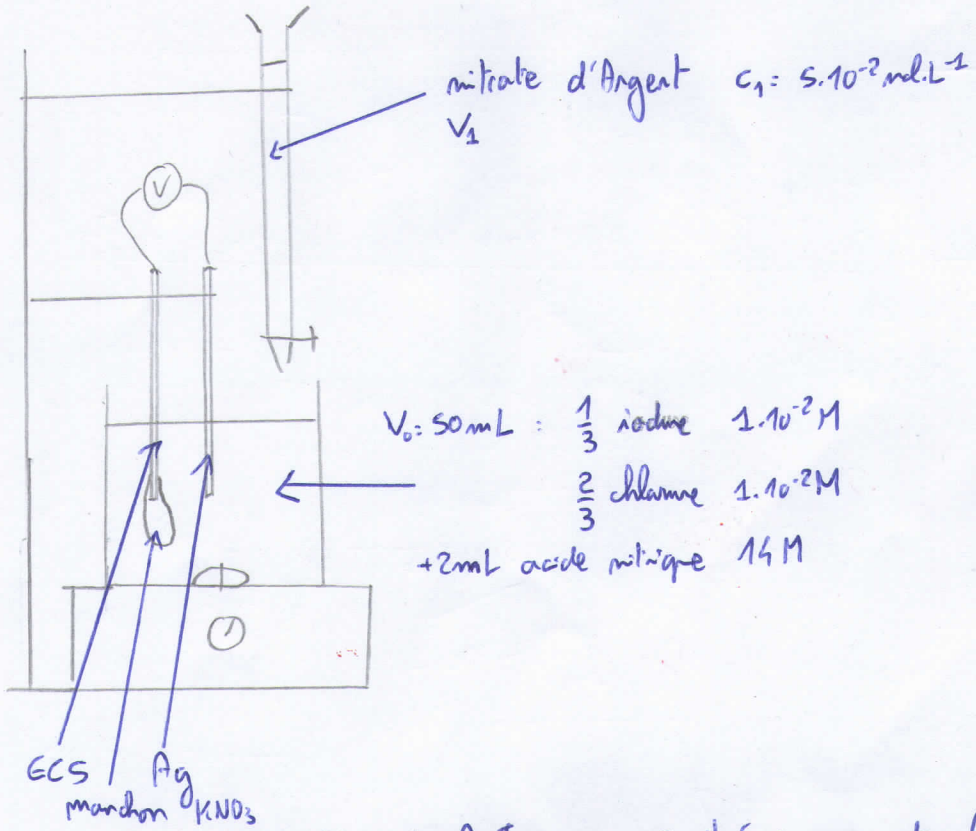
incertitude ≈ 0,5 mL (25%)

à l'équivalence: $c_0 V_0 = c_1 V_{eq} \Rightarrow c_0 = \frac{c_1 V_{eq}}{V_0} =$

(à la 1/2 équivalence: (1) ⇒ $E_{1/2 eq} = E_1^0$ or on ne retrouve pas ce résultat à cause de la réaction $Fe^{3+} + SO_4^{2-} = FeSO_4^+$)

III - Dosage potentiométrique d'un mélange de I^- et Cl^- par Ag^+ (Breimon p 264) (4)

(CAC-RO p 353)

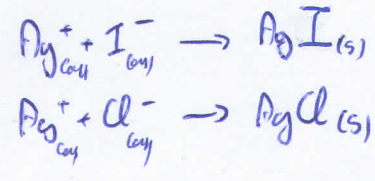


$$E^0_{Ag^+/Ag} = 0,8 V$$

$$pK_{s1}(AgI) = 16,1$$

$$pK_{s2}(AgCl) = 9,7$$

$V_0 = 50 mL$: $\frac{1}{3}$ iodure $1 \cdot 10^{-2} M$
 $\frac{2}{3}$ chlorure $1 \cdot 10^{-2} M$
 + 2 mL acide nitrique $14 M$



On verse 1 goutte de Ag^+ \Rightarrow précipité jaune de AgI

* En effet on a $[Ag^+][I^-] = K_{s1}$ (1) donc le précipité apparaît pour :

$$[Ag^+] = \frac{K_{s1}}{[I^-]} \approx \frac{K_{s1}}{10^{-2}} \sim 10^{-14,1} \text{ mol.L}^{-1}$$

* Pk pas $AgCl$? qd il apparaît, on a $[Ag^+][Cl^-] = K_{s2}$ (2)

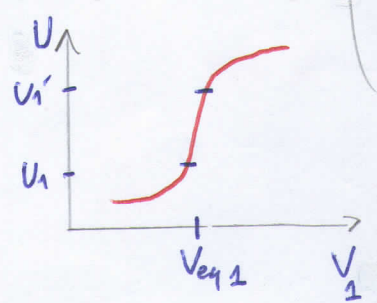
avec (1) $\Rightarrow \frac{[I^-]}{[Cl^-]} = \frac{K_{s1}}{K_{s2}} = 10^{-6,4}$ donc qd tout I^- a précipité.

\Rightarrow 2 vols de dosage distinctes

On mesure : $U = E - E_{ECS} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0,06 \log [Ag^+] - E_{ECS}$

\rightarrow à la première équivalence : $[Ag^+] = [I^-] = \sqrt{K_{s1}} \Rightarrow E_{a1} = E^0_{Ag} + \frac{0,06}{2} \log 10^{-14,1}$
 $E_{a1} = 0,326 V$

\rightarrow juste après : on ajoute 1 goutte de Ag^+ , $AgCl$ apparaît
 $[Ag^+] = \frac{K_{s2}}{[Cl^-]} = \frac{K_{s2}}{10^{-2}} \Rightarrow E = 0,340 V$



→ à la 2^e équivalence : $[Ag^+] = \sqrt{K_{s2}} \Rightarrow$

(5)

Détermination des concentrations :

$$E_2 = 0,515V$$

à la première équivalence :

$$C_I^- V_0 = n_{I^-} = n_{Ag^+} = C_1 V_{eq1}$$

$$V_{eq1} = 2,8 \text{ mL} \Rightarrow C_{I^-} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

à la 2^e équivalence :

$$C_{Ce^-} V_0 = n_{Ce^-} = n_{Ag^+} = C_1 (V_{eq2} - V_{eq1})$$

$$V_{eq2} = 8,6 \text{ mL} \Rightarrow C_{Ce^-} = 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

