

LC 21 : Dosages suivis par potentiométrie

Thibault Michel, Hugo Pfister

Niveau : Classe Prépa

Prérequis : Réactions d'oxydoréductions et de complexation, concept de pile et demi-pile, formule de Nernst, constante de solubilité

Intro : Toujours utile de connaître concentration dans un système (industrie pharmaceutique, médecine, industrie alimentaire...)
Présentation générale des différentes méthodes de dosages. On s'intéresse ici à la potentiométrie.

I. Comment fonctionne un dosage potentiométrique ?

1) Un transfert d'électrons

Exemple d'une demi-pile, demi équation redox et donc transfert d'électrons, qui crée un courant.

2) Différentes électrodes

Nécessité de deux électrodes : une de référence et une de mesure.
Présentation assez rapide des trois types d'électrodes. Finir cette partie avec la formule de Nernst montrant que connaître E permet d'avoir des infos sur les concentrations.

II. Un outil de mesure de concentrations

1) Première expérience

Dosage des ions Fe(II) par des ions Ce(IV). Tout est expliqué dans le [Dunod \(ou Sarrazin\)](#). Tableau d'avancement avant et après équivalence. On peut tracer mathématiquement $E(x)$, où $x=V/V_{eq}$, on voit apparaître une discontinuité en V_{eq} .

2) Exploitation mathématique

Présentation des différentes méthodes pour déterminer V_{eq} à partir de la courbe expérimentale : méthode des dérivées, méthode des tangentes, ou même méthode de Gran (cf III). [Ref 2](#)
Pour cette partie, il peut être utile de faire un calcul propre d'incertitude.

On peut conclure en faisant la même chose mais en rajoutant de l'orthophénantroline (ophen), qui est un indicateur coloré. Si on en rajoute quelques gouttes, on a pas de problème, mais si on en met trop, on a des problèmes. C'est l'objet du III 1.

III. Mise en pratique

1) Complexation du fer

On peut cette fois doser de l'orthophénantroline ferreuse avec du Cérium(IV). On voit apparaître deux sauts de potentiel, correspondant à la réaction avec le fer, puis avec le complexe $\text{Fe}(\text{ophen})_3^{2+}$. Le changement de couleur a lieu au 2^{ème} saut. Expliqué dans la ref 1, p972.

Si on connaît parfaitement les concentrations initiales, on est capables de remonter à la stoechiométrie de la réaction de complexation. C'est classe, mais ça n'a pas marché en préparation... [Ref 1](#)

2) Détermination de la concentration en ion chlorures dans une eau minérale

On prend de la Saint-Yore (c'est l'eau qui a le plus de Cl⁻). Vu que le saut n'est pas hyper net, c'est bien d'utiliser la méthode de Gran. Ça marche très bien ([Ref 2](#)). *Dosage fait le jour du passage.*

Biblio : 1) Chimie tout-en-un, PCSI, Dunod, Fausset Baudin Lahitète.
2) 100 expériences d'oxydoréduction, Cachau

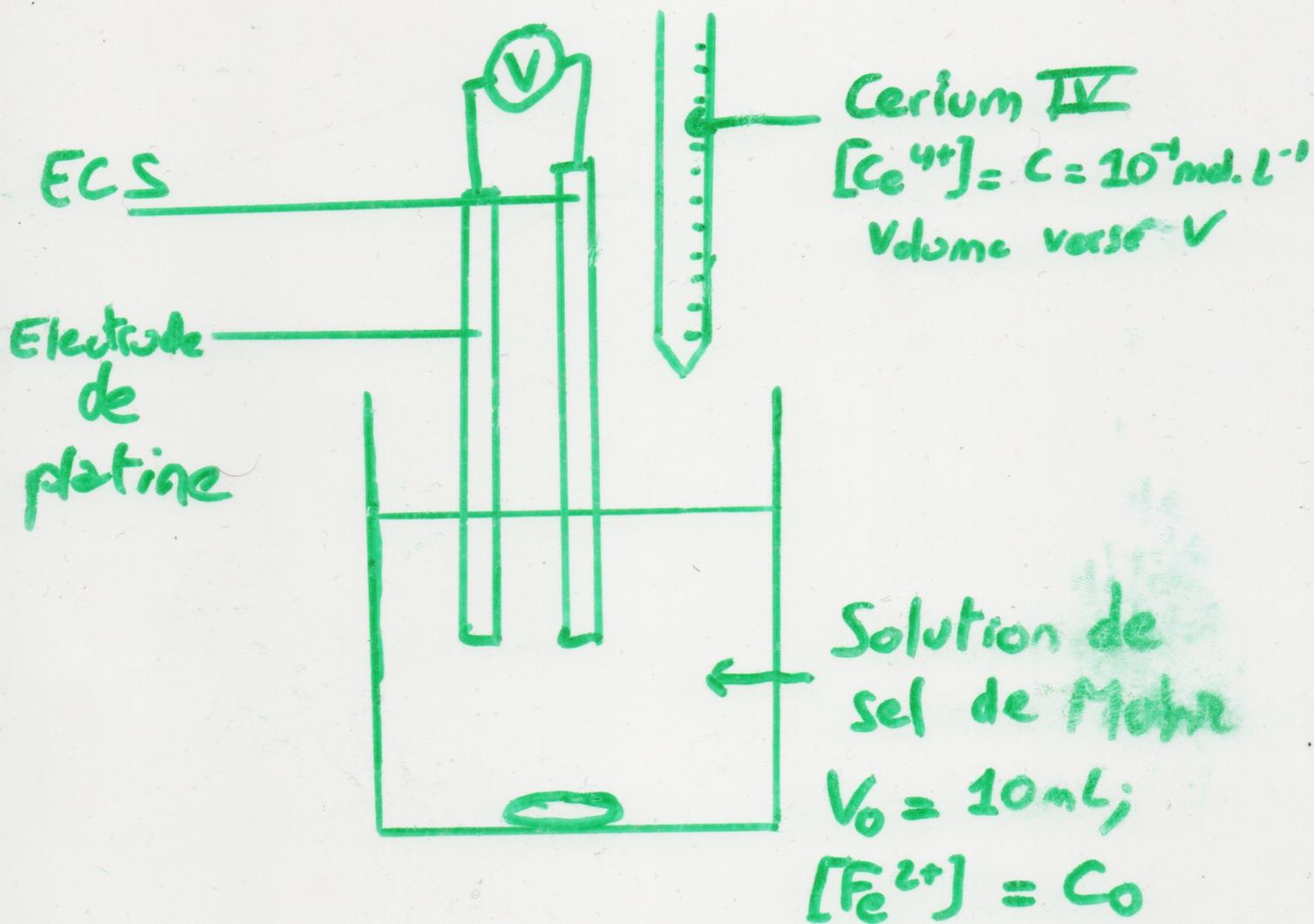
Questions : - Comment remonter à la concentration en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$? Quelle est l'incertitude ?

- Quelles étaient les concentrations pour la dosage de l'orthophénantroline ferreuse ? Quel était le but de cette manip ?
- Dans le dosage de la partie II, on a quoi comme potentiel à $x=1/2$ et $x=2$?
- Qu'est ce que l'ECS ? Connaissez-vous d'autres électrodes ?

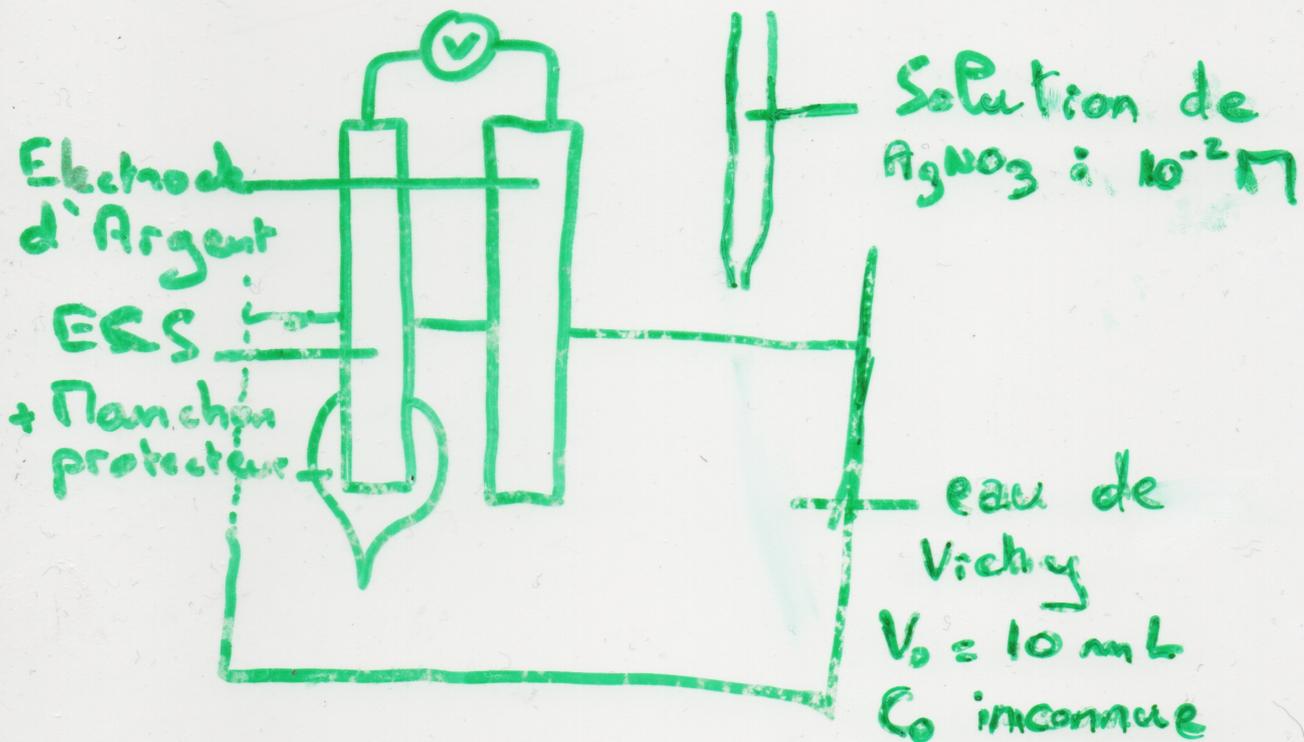
Remarques :

- Telle quelle, cette leçon est probablement trop longue, car faire un dosage en direct est assez long. Il est possible d'enlever toute la partie qui concerne l'ophen, surtout que ça n'a pas marché... Dans ce cas, on peut vraiment se concentrer sur le dosage de l'eau minérale, qui marche sans problème et qui est apprécié, tout en étant efficace sur le reste.

- Le dosage du Fe(II) par le Ce(IV) est simple, mais le Fe(III) produit va donner un complexe avec le sulfate. De ce fait, on n'a pas $E(x=1/2) = E^\circ(\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)})$ ni $E(x=2) = E^\circ(\text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)})$. Soit on l'explique et on en parle (remonter aux potentiels avec la constante de dissociation), soit on le zappe, mais c'est dommage.
- De façon générale, bien connaître ce dont on parle : l'ECS et l'ESH bien sûr, mais également les potentiels standards des couples que l'on considère.
- Ce n'est pas parce qu'on fait une manip qualitative qu'on ne doit rien dire sur les concentrations, et encore moins qu'on doit faire n'importe quoi.



Mesure de la concentration en Cl^- d'une eau de Vichy



Méthode de Gran :

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + 0,06 \log [\text{Ag}^+]$$

$$= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + 0,06 \log K_s - 0,06 \log [\text{Cl}^-]$$

$$= \underbrace{E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + 0,06 \log K_s}_{E^{\circ'}}$$

$$\hookrightarrow C(V_{\text{eq}} - V) = 10^{\frac{E^{\circ'} - E}{0,06}}$$

LC21: Dosages suivis par potentiométrie

Niveau classe prépa

Prérequis: Formule de Nernst, couple redox, réaction oxation, concept de pile/demi-pile, constante de solubilité

Intro: Toujours ~~comme~~ utile de connaître concentration dans un système.

Industrie pharmaceutique (médicaments)

médecine en gén (analyse de sang)

Industrie alimentaire: concentration en Ce^- dans bouteille

Par ce , différentes méthodes:

→ Non destructives: spectrophotométrie UV-visible, IR

→ Destructives (Titrage): → conductimétrie

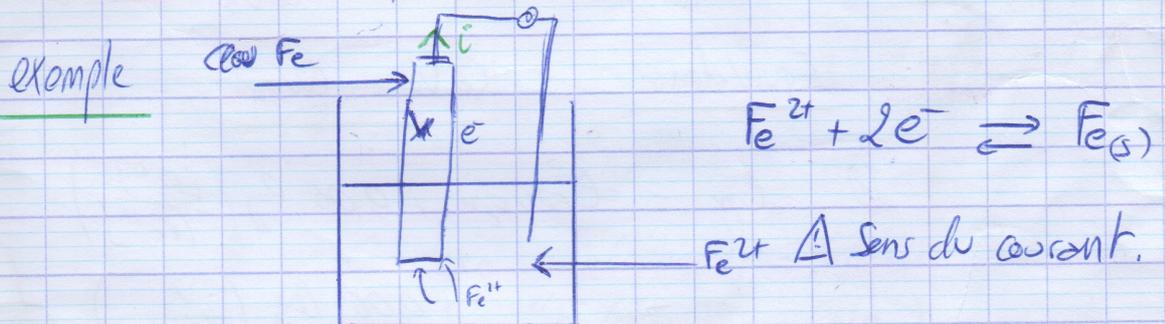
→ pH-métrie

→ colorimétrie

On s'intéresse à potentiométrie.

I> Comment fonctionne un dosage potentiométrique?

1) Un transfert d'électrons



Mais Δ : il faut 2 couples redox.

2) Les électrodes

et on mesure tjs une $DDP \Rightarrow$ - électrode ref
- électrode de mesure

- électrode de référence: - potentiel constant

ex: ECS, ENH

- électrode de mesure: \neq types: le métal pur faire partie du couple ou non.

ex: électrode d'Ag ex: électrode platine

électrodes: mesure précise du potentiel

$$\rightarrow \text{Nernst: } E = E_{\text{ox/red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \log\left(\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}\right)$$

\downarrow comment on met ça en œuvre? $= 0,06$?

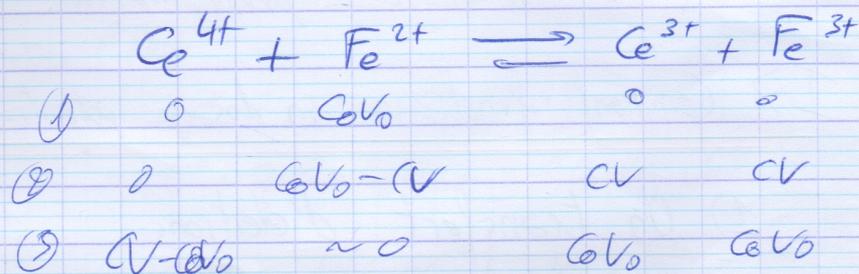
10 min

II) Un outil de mesure de concentration

Premier

1) Expérience Hypothèse: forte, totale, unique.

Transp (1)



Équivalence: $\text{CoV}_0 = \alpha V_{\text{eq}}$

$$\textcircled{1} E_{\text{pr}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 0,06 \log\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right)$$

$$= \text{''} + 0,06 \log\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$$



$$\textcircled{2} E_{\text{pr}} = \text{''} + 0,06 \log(\alpha - 1)$$

2) Exploitation Mathématiquement:

- endroit de la + grande dérivée
- d'autres méthodes (tangente, Gnan)

Discriminée en V_{eq} → on va voir ça.

$$V_{eq} = 9,5 \text{ mL} \quad \rightarrow \quad C_0 = \frac{C_{V_{eq}}}{V_0} = 9,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\frac{\Delta C_0}{C_0} = \sqrt{(\quad)} = 1\%$$

→ On peut faire la même chose en colorimétrie
Manip

On voit que : \rightarrow précis
 \rightarrow peut avoir des effets indésirables
Oxation

32 min

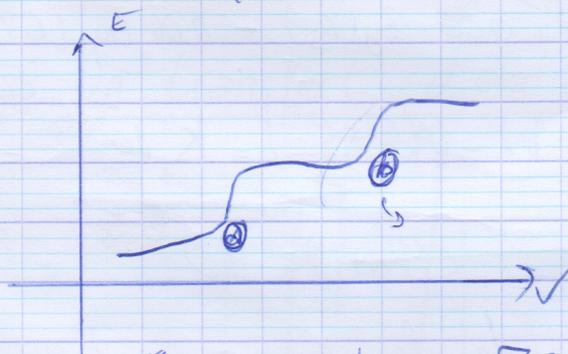
III > ~~Titration~~ Mise en pratique

1) Complexation ~~du fer~~

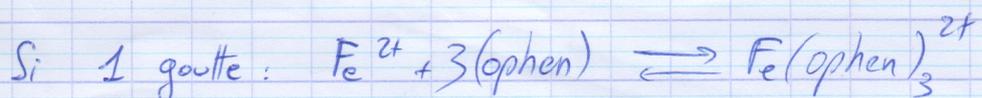
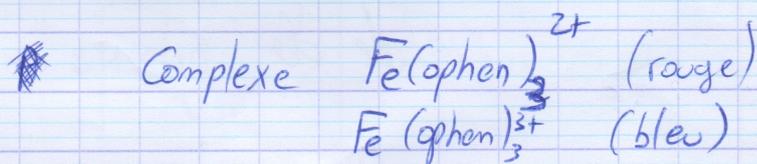
On a réalisé la manip suivante:

2) Transparence.

Voilà ce qu'on observe:



② : changement de couleur



Osc, d'après le graphe, $Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}$
se fait avant.

Explication

Quand beaucoup d'opphen). explication

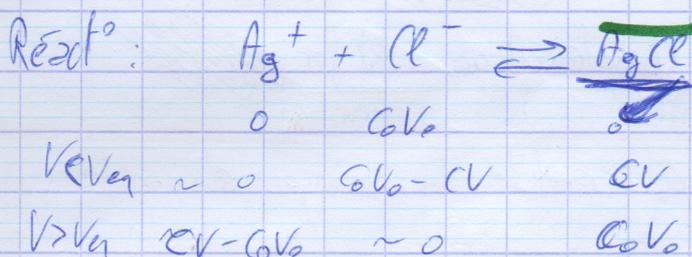
→ variation car 2 sauts

→ colorimétrie différentielle

→ Fe^{2+} : 1 grande partie consommée: mauvais V_{eq}

Ex d'applicat°: à C connue, degré de oxation.

2) Détermination de la concentration en ions chlorure dans un échantillon minéral



$C_0 V_0 = C V_{eq}$

Avant l'équivalence

$$E = E^0 + 0,06 \log [Ag^+]$$

$$= E^0 + 0,06 \log (K_s) - 0,06 \log [C_0 V_0 - CV]$$

$$C(V_{eq} - V) = \frac{10^{(E - E^0)/0,06}}{K_s} = f_1(V)$$

Après l'équivalence

$$C(V - V_{eq}) = 10^{\frac{E - E^0}{0,06}} = f_2(V)$$

Méthode de Gran on trouve

$f_1(V)$
 $f_2(V) = 0$
 $\Rightarrow V = V_{eq}$

$10^{\frac{E - E^0}{0,06}} = (V_{eq} - V)$
 $10^{\frac{E^0 - E}{0,06}} = \alpha$