

DOSAGE REDOX - TP

1. Généralisation de la relation de Nernst

- Pour une demi-réaction redox de la forme : $v \text{ ox} + v_e e^- \rightleftharpoons v' \text{ red}$, le potentiel redox peut s'écrire : $E = E^0 + \frac{\beta}{v_e} \log \left(\frac{[\text{ox}]^v}{[\text{red}]^{v'}} \right)$ où E^0 est le potentiel redox "standard" (ou "de référence") et en utilisant la valeur calculée pour $T = 25^\circ\text{C}$: $\beta = \ln(10) \frac{RT}{F} = 0,059 \text{ V}$.

Par exemple pour $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ on obtient : $E = E_1^0 + \beta \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$ avec $E_1^0 = 0,77 \text{ V}$.

◊ remarque : en solution acidifiée en présence d'ions sulfate, la complexation des ions du fer conduit à un potentiel standard "effectif" $E_1^0 \approx 0,67 \text{ V}$; essayer de le justifier en considérant $pK_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,9$ et $pK_d(\{\text{FeSO}_4\}^+) \approx 4$.

- Ceci peut se généraliser aux demi-réactions comportant des réactifs et des produits complémentaires :

$$\sum v_i A_i + v_e e^- \rightleftharpoons \sum v'_j A'_j \quad \text{avec un potentiel rédox de la forme : } E = E^0 + \frac{\beta}{v_e} \log \left(\frac{\prod [A_i]^{v_i}}{\prod [A'_j]^{v'_j}} \right).$$

Par exemple pour le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$: $\text{MnO}_4^- + 8 \text{ H}^+ + 5 e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{ H}_2\text{O}$ (en notant H^+ pour simplifier) on obtient : $E = E_2^0 + \frac{\beta}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$ avec $E_2^0 = 1,51 \text{ V}$.

◊ remarque : pour les solides et le solvant, on utilise une "activité chimique" égale à 1 (dégénérescence) ; par ailleurs, la relation précédente montre que le potentiel du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ dépend du pH.

◊ remarque : quand cela ne risque pas d'être ambigu avec le potentiel électrique, on nomme souvent le potentiel redox par l'expression simplifiée "potentiel".

2. Dosage volumétrique

2.1. Dosage de Fe^{2+}

- En milieu acide, les ions fer (II) (ou "ferreux") Fe^{2+} sont oxydés par les ions permanganate MnO_4^- . Écrire le bilan de cette réaction et montrer qu'elle est quasi-totale (constante d'équilibre $K \gg 1$).

- On utilise une solution ferreuse à $\approx 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ acidifiée ($\text{pH} \approx 1$) pour éviter les précipités avec HO^- (et l'oxydation lente de Fe^{2+} par O_2 dissous dans l'eau). Vérifier le pH à l'aide d'un pH-mètre (étalonné).

◊ remarque : ne pas exagérer l'acidification par H_2SO_4 car SO_4^{2-} aussi est oxydant en milieu très acide.

◊ remarque : entre deux utilisations, ne pas oublier de rincer les électrodes et de les placer "au repos" dans un bêcher rempli d'eau distillée.

- On réalise un dosage par une solution de permanganate de potassium de concentration $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. L'ion MnO_4^- étant violet, et l'ion Mn^{2+} étant incolore, il n'y a pas besoin d'ajouter un indicateur coloré.

• Verser dans le bécher 20 mL de la solution ferreuse, puis remplir la burette graduée de solution de MnO_4^- . D'après le bilan, expliquer pourquoi il est préférable de placer dans la burette la solution de MnO_4^- plutôt que la solution ferreuse.

• Mettre en marche l'agitateur magnétique et effectuer un dosage en versant à chaque étape 0,5 mL de solution de MnO_4^- et en laissant éventuellement un peu le temps au milieu réactionnel de se stabiliser (les réactions redox ne sont pas toujours aussi rapides que les réactions acido-basiques).

◊ remarque : le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ est lent, mais le dosage est tout de même possible car le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est rapide.

• Repérer (au moins approximativement) l'équivalence par le changement de couleur, et en déduire (ou vérifier) la concentration approximative de la solution ferreuse (à préciser ensuite par potentiométrie).

◊ remarque : au voisinage de l'équivalence, on peut préciser en versant goutte à goutte ($\approx 0,05 \text{ mL}$), mais ceci n'est possible que si on connaît déjà approximativement le volume équivalent ; on pourrait pour cela procéder à deux dosages successifs, le premier pour repérer approximativement l'équivalence, le deuxième pour préciser à la goutte près ; toutefois ceci n'est pas nécessaire dans cette expérience puisque le second dosage (précis) est effectué plus après par la méthode potentiométrique.

2.2. Dosage de l'acide oxalique

• L'acide oxalique (ou acide éthanedioïque) a pour formule HOOC-COOH et correspond au couple redox : $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (le réducteur est l'ion éthanedioate) dont le potentiel standard est $E^{\circ}_3 = -0,50 \text{ V}$.

• On peut réaliser un dosage analogue au précédent, par une solution de permanganate de potassium de concentration $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, mais la cinétique est très lente à la température usuelle et il faut en pratique chauffer vers 50 à 60 °C.

◊ remarque : la réaction est lente car les deux couples $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ sont lents.

◊ remarque : les potentiels standard dépendent un peu de la température ; on suppose ici que les variations restent assez limitées pour ne pas modifier la nature de la réaction.

• En tenant compte de l'éventuelle hydratation (l'acide oxalique en cristaux est généralement dihydraté, utiliser la valeur de la masse molaire indiquée sur le flacon), préparer 100 mL de solution d'acide oxalique à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.

• Verser dans le bécher 10 mL de la solution d'acide oxalique (prélevés à la pipette jaugée), ajouter environ 10 mL de solution d'acide sulfurique à 1 mol.L^{-1} (pour s'assurer que le milieu est assez acidifié, car la réaction de MnO_4^- consomme H_3O^+), puis remplir la burette graduée de solution de MnO_4^- .

• Mettre en marche l'agitateur magnétique chauffant (agitateur et chauffage) puis effectuer le dosage quand la température est suffisante.

• Repérer approximativement l'équivalence par le changement de couleur ; en déduire (ou vérifier) la concentration approximative de la solution oxalique.

3. Dosage potentiométrique

3.1. Dosage par l'ion permanganate

• On effectue à nouveau un dosage de Fe^{2+} , mais en étudiant maintenant le potentiel redox de la solution en fonction du volume versé. Le potentiel redox est mesuré à l'aide d'une électrode en platine (électrode inattaquable) ; en fait, on mesure la différence de potentiel $U = E - E_{\text{ref}}$ entre l'électrode de platine et une électrode de référence à potentiel E_{ref} constant.

• On utilise ici une électrode de référence au calomel (chlorure mercureux) : {Hg | Hg_2Cl_2 | Cl^- (KCl saturé) II dont le potentiel est $E_{\text{ref}} = 0,25 \text{ V}$ à $\approx 20^\circ\text{C}$. Cette électrode, fonctionnant avec le couple redox $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$, est dans un tube de verre contenant une solution d'ions Cl^- dont la concentration est maintenue à une valeur constante en ajoutant KCl à saturation ; elle est au contact indirect de la solution étudiée par l'intermédiaire d'une paroi poreuse située en bas du tube de verre.

❖ remarque : si on n'a pas d'électrode au calomel, on peut utiliser une référence au chlorure d'argent : {Ag | AgCl | Cl^- (KCl saturé) II dont le potentiel est $E_{\text{ref}} \approx 0,21 \text{ V}$ à $\approx 20^\circ\text{C}$.

- Verser dans le bêcher 20 mL de la solution ferreuse, puis remplir la burette graduée de solution de MnO_4^- .
- Brancher les deux électrodes sur le pH-mètre/mV-mètre, puis les placer sur le support et mettre la mesure en position mV-mètre.
- Mettre en marche l'agitateur magnétique et mesurer le potentiel en fonction du volume versé, en ajoutant la solution de MnO_4^- par 0,5 mL sauf au voisinage de l'équivalence (déjà repérée précédemment, au moins approximativement) où l'on peut verser plus progressivement ("à la goutte près").

❖ remarque : au voisinage de l'équivalence, la variation de potentiel est "brutale" ; si on veut connaître le potentiel avec précision, il est nécessaire d'ajouter la solution dosante par très petites quantités et d'attendre à chaque fois une ou deux minutes que la tension mesurée se stabilise (il faut ne pas craindre une réaction du permanganate avec l'eau car le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ est encore plus lent que $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$).

- Poursuivre les mesures jusqu'à un peu plus du double de l'équivalence (on peut à nouveau accélérer progressivement les mesures dès que les variations du potentiel redeviennent moins brutales).
- Repérer précisément l'équivalence par le saut de potentiel (analogie au saut de pH d'un dosage acido-basique), et en déduire la concentration précise de la solution ferreuse.
- Compte tenu du pH (mesuré lors du dosage précédent), calculer les valeurs théoriques du potentiel à la demi-équivalence, à l'équivalence, à la double-équivalence, puis les comparer aux valeurs mesurées.
- Inversement, quelles sont les valeurs des potentiels standard qu'on peut déduire de la courbe ? L'équilibre du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ semble-t-il atteint à la double-équivalence ? Conclure (en particulier du point de vue cinétique), en considérant les couples redox de l'eau : H^+/H_2 (de potentiel standard $E^0 = 0$) et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (très lent ; de potentiel standard $E^0 = 1,23 \text{ V}$).

3.2. Dosage par l'ion cérium (IV)

- En milieux acide, l'ion cérium (IV) intervient par le couple redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ (moins lent que $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$), dont le potentiel standard est $E^0_4 = 1,45 \text{ V}$.
- Effectuer le dosage analogue au précédent, mais avec une solution acidifiée d'ions Ce^{4+} à $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$. Commenter les analogies et les différences.

DOSAGE REDOX - TP

Matériel

Pour tous les groupes (x10)

1 burette graduée 25 mL sur support
 1 support avec :
 référence au calomel (KCl saturé)
 électrode de verre
 1 pipettes jaugées 10 mL et 20 mL
 1 propipette
 1 pissette à eau distillée
 2 bêchers \approx 100 mL
 1 bêcher \approx 250 mL

Pour les groupes dosage volumétrique (x5)

1 pH-mètre/mV-mètre
 1 agitateur magnétique chauffant (+ barreau)
 1 fiole jaugée 100 mL
 1 spatule
 1 thermomètre à alcool (0-110 °C)

Pour les groupes dosage potentiométrique (x5)

1 pH-mètre/mV-mètre électronique
 1 électrode de platine
 1 agitateur magnétique (+ barreau)

Au bureau

solutions tampon pH \approx 4 et pH \approx 7	1 L
papier pour essuyer	un paquet
eau distillée (réserve)	3 L
solution Fe ²⁺ (acidifiée) \approx 0,01 mol.L ⁻¹	1 L
solution MnO ₄ ⁻ (KMnO ₄) 0,0050 mol.L ⁻¹	1 L
solution Ce ⁴⁺ (acidifiée) 0,020 mol.L ⁻¹	250 mL
1 balance électronique (assez précise)	
acide oxalique en cristaux	
solution H ₂ SO ₄ \approx 1 mol.L ⁻¹	250 mL