

DOSAGE REDOX - corrigé du TP

1. Généralisation de la relation de Nernst

•

2. Dosage volumétrique

2.1. Dosage de Fe^{2+}

- La constante d'équilibre montre que la réaction est quasi-totale, ce qui est indispensable pour un dosage :

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 \cdot [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5 \cdot [\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8} = 10^{5(E^0_2 - E^0_1)/\beta} \approx 10^{63} \gg 1.$$
- On choisit de placer MnO_4^- dans la burette pour déceler précisément le début de coloration (rose violacé) dans le bêcher, lorsque l'équivalence est atteinte (la fin d'une disparition progressive d'une couleur foncée ne serait éventuellement observable qu'avec un dispositif de mesure optique approprié).

D'un autre point de vue, les ions Fe^{2+} doivent être en solution acidifiée pour éviter les complexes et précipités (avec Fe^{2+} , mais aussi avec Fe^{3+} obtenu par l'oxydation). En outre, les ions permanganate ne sont efficacement oxydants qu'en solution acidifiée (sinon c'est le couple "moins efficace" $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ qui intervient, d'autant plus gênant que le précipité MnO_2 trouble la solution).

Qui plus est, on ne peut pas acidifier directement la solution de permanganate, sinon ce dernier peut oxyder l'eau de la solution (le potentiel standard du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ est supérieur à $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$) ; cette réaction parasite est extrêmement lente, mais pour une solution dosante la moindre modification de la concentration est gênante. Ceci est une raison supplémentaire d'ajouter l'acide dans la solution de Fe^{2+} . Or, si on plaçait la solution ferreuse dans la burette, la quantité d'acide apportée serait diluée dans le bêcher et l'acidité risquerait d'être insuffisante.

- Les volumes V_o de solution oxydante mesurés à l'équivalence sont récapitulés dans le tableau suivant :

	n° dosage	1	2	3	4	5	6	7	8	moyenne
V_o (mL)	solution 1	8,0 ± 0,2	8,0 ± 0,2	8,0 ± 0,2	8,0 ± 0,2	8,05 ± 0,2	8,0 ± 0,2	8,1 ± 0,2	(8,6) (± 0,2)	8,02 ± 0,12
	solution 2	8,1 ± 0,2	8,2 ± 0,2	8,2 ± 0,2	8,25 ± 0,2	8,3 ± 0,2	<i>exercice d'alerte</i>			8,21 ± 0,12

- On constate que les différentes mesures donnent pour chaque solution des résultats compatibles entre eux, sauf pour le dernier groupe étudiant la solution 1 (cette mesure, jugée douteuse a été omise ensuite). On constate par contre que les résultats concernant les deux solutions ne sont que médiocrement compatibles, mais la concentration demandée au laboratoire n'est qu'approximative puisque le but de l'expérience est le dosage.

- On en déduit la concentration du réducteur : $C_r = \frac{v_r}{v_o} \frac{C_o V_o}{V_r} = (1,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ pour la solution 1 et $C_r = \frac{v_r}{v_o} \frac{C_o V_o}{V_r} = (1,03 \pm 0,03) \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ pour la solution 2.

2.2. Dosage de l'acide oxalique

- La demi-réaction du couple $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ peut s'écrire : $2 \text{CO}_2 + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$; la réaction du dosage est donc : $5 \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2 \text{MnO}_4^- + 16 \text{H}^+ \rightarrow 10 \text{CO}_2 + 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O}$. La différence des potentiels standard de deux couples redox étant très supérieure à β , il est évident que la réaction est totale ; en pratique, elle ne peut toutefois être utilisée pour un dosage que dans la mesure où la température est telle que la cinétique soit rapide.

◊ remarque : plus précisément, la constante d'équilibre (pour un même nombre d'ions MnO_4^-) montre que la réaction est quasi-totale, ce qui est indispensable pour un dosage : $K' = \frac{[\text{CO}_2]^5 \cdot [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^{5/2} \cdot [\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8} = 10^{5(E^0_2 - E^0_3)/\beta} \approx 10^{170} \gg 1$; on constate par contre que $K' \gg K$ n'implique pas une cinétique plus rapide (on doit au contraire éléver la température pour éviter une cinétique trop lente) : l'équilibre dépend de la différence entre réactifs et produits, tandis que la cinétique dépend de la différence entre les réactifs et l'état de transition (énergie d'activation).

- Deux solutions à doser ont été préparées, en pesant (en principe) $m = 0,252 \text{ g}$ de cristaux (à dissoudre dans une fiole jaugée de 100 mL) avec une balance au centigramme, soit environ : $m \approx 0,25 \pm 0,01 \text{ g}$.
- Les volumes V_o de solution oxydante mesurés à l'équivalence sont récapitulés dans le tableau suivant :

	n° dosage	1	2	3	4	5	moyenne
V_o (mL)	solution 1	$16,3 \pm 0,2$	$16,45 \pm 0,2$	$16,3 \pm 0,2$	$16,6 \pm 0,2$	$16,2 \pm 0,2$	$16,37 \pm 0,12$
	solution 2	$15,4 \pm 0,2$	$15,8 \pm 0,2$	$15,6 \pm 0,2$	$15,35 \pm 0,2$	$15,75 \pm 0,2$	$15,58 \pm 0,12$

- On constate que les différentes mesures donnent pour chaque solution des résultats compatibles entre eux, mais que les résultats concernant les deux solutions sont incompatibles. Or, l'écart relatif entre les deux solutions est environ 5 %, ce qui correspond à l'ordre de grandeur de la précision de la pesée (environ 4 %). Ces résultats sont donc globalement cohérents.

- On en déduit la concentration du réducteur : $C_r = \frac{v_r}{v_o} \frac{C_o V_o}{V_r} = (2,05 \pm 0,03) \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ pour la solution 1 et $C_r = \frac{v_r}{v_o} \frac{C_o V_o}{V_r} = (1,95 \pm 0,03) \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ pour la solution 2.

3. Dosage potentiométrique

3.1. Dosage par l'ion permanganate

3.1.1. Équivalence et concentration

- La réaction du dosage est : $5 \text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$. La différence des potentiels standard de deux couples redox étant très supérieure à β , il est évident que la réaction est totale (dans la mesure où la manipulation confirme que la cinétique est rapide).
- Le volume équivalent correspond à $V_o = 8,17 \pm 0,10 \text{ mL}$ ("moyenne" des résultats de plusieurs groupes, par différentes méthodes) d'où la concentration $C_r = \frac{v_r}{v_o} \frac{C_o V_o}{V_r} = (1,02 \pm 0,02) \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

3.1.2. Demi-équivalence et influence des ions sulfate

- Des ions SO_4^{2-} sont introduits dans la solution, par la dissolution de sulfate de fer ($\approx 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), mais aussi par l'acidification à l'aide de H_2SO_4 ($\approx 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$).
- Les différents groupes de TP ont mesuré des valeurs $\text{pH} \approx 1,0 \pm 0,5 < \text{pK}_a$. Dans ces conditions, les ions SO_4^{2-} passent majoritairement sous forme HSO_4^- :
$$\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = 10^{\text{pH}-\text{pK}_a} \approx 0,12.$$
- La formation du complexe déplace toutefois l'équilibre et consomme le ligand sans être notablement influencée par ce phénomène : $\text{HSO}_4^- + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \{\text{FeSO}_4\}^+ + \text{H}^+$; $K^* = \frac{K_a}{K_d} = 10^{2,1} \gg 1$.
- À la demi-équivalence, en omettant le facteur de dilution en première approximation, ceci correspond à :
 $[\text{Fe}^{2+}] \approx 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\{\text{FeSO}_4\}^+] \approx 0,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
 $[\text{HSO}_4^-] \approx 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{SO}_4^{2-}] \approx 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{3+}] \approx \frac{K_d \cdot [\{\text{FeSO}_4\}^+]}{[\text{SO}_4^{2-}]} \approx 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$;

$$E = E^0_1 + \beta \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \approx 0,65 \text{ V.}$$
- La valeur constatée expérimentalement est : $E = 0,67 \pm 0,01 \text{ V}$ ce qui est raisonnablement compatible (il peut se former en plus un peu de complexes $\{\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\}^-$ et $\{\text{FeSO}_4\}$, négligés dans ce calcul).

3.1.3. Double-équivalence et influence de l'eau solvant

- Inversement, en l'absence de réaction avec H_2O , le potentiel à la double-équivalence semblerait devoir être : $E = E^0_2 - \frac{8\beta}{5} \text{ pH} \approx 1,42 \text{ V.}$
- La valeur constatée expérimentalement est : $E = 1,25 \pm 0,02 \text{ V}$ ce qui est nettement incompatible. En milieu acidifié, le potentiel mesuré pour le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ semble ne pas pouvoir beaucoup dépasser le potentiel standard du couple redox de l'eau : $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ à cause de la réaction parasite avec le solvant : $4 \text{ MnO}_4^- + 12 \text{ H}^+ \rightarrow 4 \text{ Mn}^{2+} + 5 \text{ O}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$.
- ◊ remarque : le fait qu'on n'observe pas de dégagement de O_2 dans ces conditions ne prouve pas qu'il ne s'en forme pas un peu, car le dioxygène est légèrement soluble.
- Un raisonnement plus approfondi (voir l'annexe) suggère toutefois que l'effet vient surtout de la lenteur du couple du permanganate : à chaque ajout de solution dosante, le potentiel met longtemps à atteindre un équilibre (la réaction avec l'eau est encore plus lente).

3.1.4. Évolution du potentiel lors du dosage

◊ remarque : les valeurs des potentiels de référence considérées dans cette partie sont les valeurs "efficaces" tenant compte des effets décrits précédemment ; en outre, le $\text{pH} \approx 1$ restant quasi-constant lors de la manipulation, on peut inclure l'influence de $[\text{H}^+]$ dans le potentiel efficace correspondant (dégénérescence d'ordre).

• Avant l'équivalence, on peut modéliser la courbe par l'expression : $E = E_1^0 + \beta \log \left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \right)$ avec la simplification du volume total : $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{n(Fe^{3+})}{n(Fe^{2+})} = \frac{5C_o V_o}{C_r V_r - 5C_o V_o}$.

Cette approximation est toutefois surestimée au voisinage de l'équivalence : elle tend vers $+\infty$; la correction la plus simple est alors de la borner supérieurement par la valeur calculée pour l'équivalence.

• Après l'équivalence, on peut modéliser la courbe par l'expression : $E = E_2^0 + \frac{\beta}{5} \log \left(\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \right)$ avec la simplification du volume total : $\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = \frac{n(MnO_4^-)}{n(Mn^{2+})} = \frac{C_o V_o - \frac{C_r V_r}{5}}{C_o V_o}$.

Cette approximation est toutefois surestimée au voisinage de l'équivalence : elle tend vers $-\infty$; la correction la plus simple est alors de la borner inférieurement par la valeur calculée pour l'équivalence.

• À l'équivalence, l'avancement de réaction peut être déterminé par la constante d'équilibre (ici la valeur "efficace" correspondante pour le pH considéré) : $K \cdot [H^+]^8 = \frac{[Fe^{3+}]^5 \cdot [Mn^{2+}]}{[Fe^{2+}]^5 \cdot [MnO_4^-]} \approx 10^{49}$.

• En notant $c_0 = c_{ox}(0) = \frac{1}{5}c_{red}(0)$ on obtient ainsi : $K \cdot [H^+]^8 = \frac{(5x)^5 \cdot x}{(5c_0 - 5x)^5 \cdot (c_0 - x)} = \left(\frac{x}{c_0 - x} \right)^6$; en notant alors $K'' = \sqrt[6]{K \cdot [H^+]^8} \approx 10^{8,2}$ on obtient finalement : $x = c_0 \cdot \frac{K''}{1 + K''}$.

• Ceci correspond à : $[Fe^{3+}] = 5x \approx 5c_0$ et $[Fe^{2+}] = 5c_0 - 5x = \frac{5c_0}{1 + K''}$; par suite : $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \approx K''$ et $E \approx E_1^0 + \beta \log(K'') \approx 1150 \text{ mV}$ (avec les incertitudes liées aux valeurs "efficaces").

◊ remarque : on obtient de même : $[Mn^{2+}] = x \approx c_0$ et $[MnO_4^-] = c_0 - x = \frac{c_0}{1 + K''}$; donc : $\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} \approx \frac{1}{K''}$ et $E \approx E_2^0 - \frac{\beta}{5} \log(K'') \approx 1150 \text{ mV}$ (avec les incertitudes liées aux valeurs "efficaces").

☞ remarque : il est important de constater que la valeur du potentiel à l'équivalence est une "moyenne" de E_1^0 et E_2^0 mais pondérée par les coefficients stoechiométriques.

◊ remarque : on obtient expérimentalement à l'équivalence un potentiel plus faible que celui prévu par cette théorie ; c'est la lenteur du couple du permanganate qui ralentit l'approche de la valeur limite dès qu'on atteint l'équivalence (ou au delà) : puisqu'on ne peut pas attendre trop longtemps pour éviter la réaction de MnO_4^- avec l'eau, la mesure est généralement sous estimée (les curieux peuvent consulter l'approfondissement en annexe).

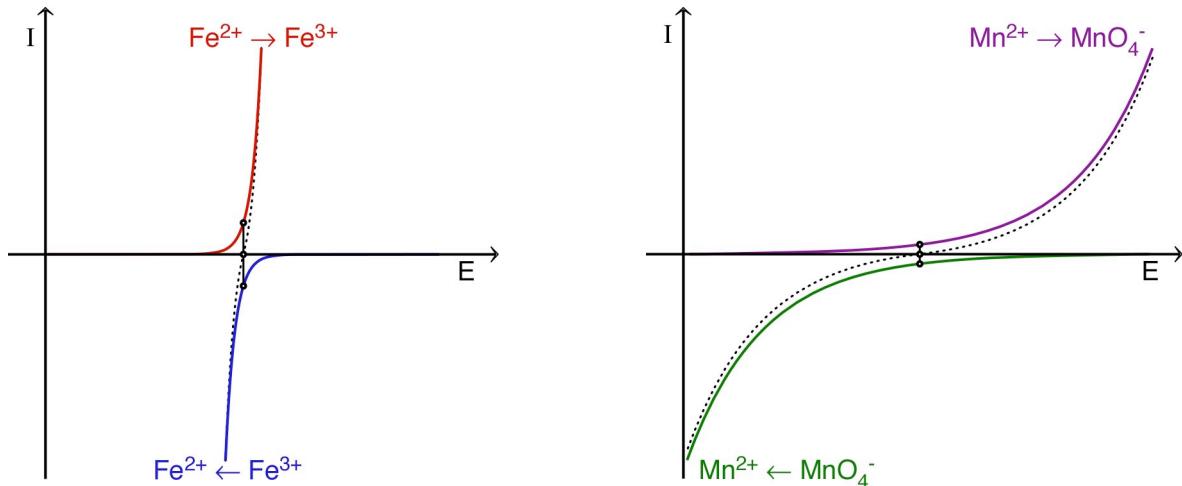
3.2. Dosage par l'ion cérium (IV)

• (à suivre)

ANNEXE : notions “rudimentaires” sur la cinétique électrochimique

- Le transfert d'électrons entre deux espèces peut être envisagé du point de vue cinétique : le nombre de charges transférées par unité de temps correspond à une intensité de courant.

Pour un couple “rapide” comme $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, le courant équivalent dans chaque sens de transfert augmente rapidement (exponentiellement) en fonction de l'écart du potentiel par rapport à l'équilibre du couple.



Pour une couple “lent” comme $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ ou $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, les courants équivalents ne varient que lentement (le coefficient de l'exponentielle est petit).

◊ remarque : lors de l'interaction avec une électrode (pour une mesure ou une électrolyse), ce sont les espèces adsorbées sur l'électrode qui interagissent et leur comportement peut être différent : le caractère plus ou moins rapide de chaque couple peut dépendre de l'électrode utilisée.

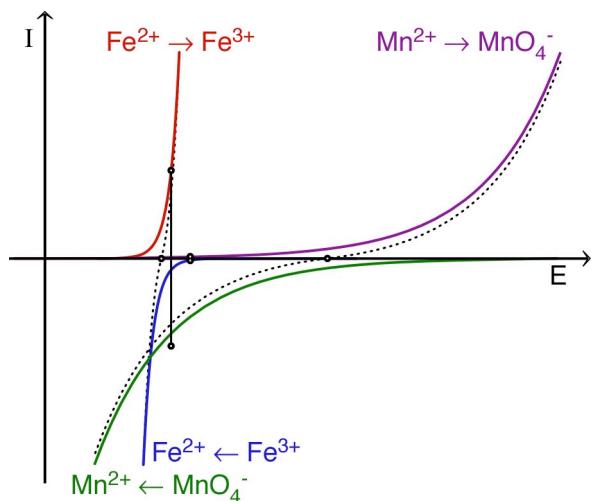
- Les couples rapides ont un potentiel “bien défini”, correspondant à l'égalité des courants équivalents dans les deux sens ; ils sont très réactifs au moindre changement de potentiel imposé par d'autres espèces (il apparaît un fort courant équivalent dans le sens conduisant à un rééquilibrage rapide).

Les couples lents ont un potentiel moins nettement défini : ils peuvent “tolérer” des écarts plus importants en ne réagissant que modérément.

- Lorsqu'on fait réagir Fe^{2+} (rapide) et MnO_4^- (lent), la réaction est assez rapide pour être utilisée dans un dosage, mais le tracé des variations du potentiel est perturbé.

- Lorsqu'on ajoute MnO_4^- , le courant réducteur est quasi-uniquement celui de Fe^{2+} , qui réagit de façon prépondérante avec MnO_4^- . Ceci donne la réaction prépondérante usuellement considérée, avec une cinétique raisonnable pour un dosage.

L'oxydant Fe^{3+} réagit de façon tout à fait négligeable avec Mn^{2+} .

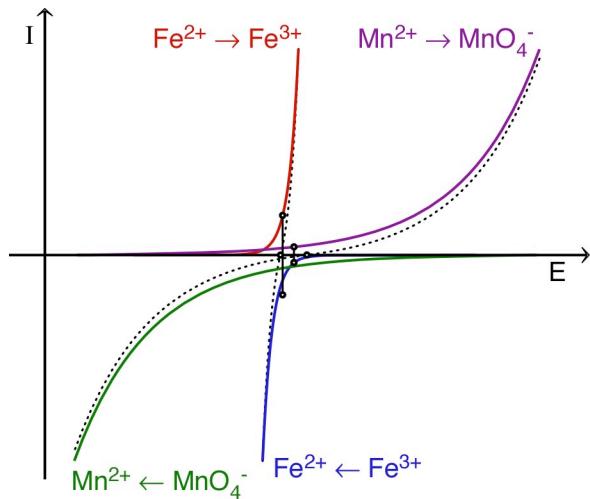


- Lorsque cette réaction fait se rapprocher les potentiels associés aux deux couples, le courant réducteur est encore principalement celui de Fe^{2+} , mais il diminue.

L'oxydant Fe^{3+} réagit de façon moins négligeable avec Mn^{2+} . Ceci tend donc à ralentir la réaction globale, ce qui est normal pour une approche d'équilibre.

La principale particularité du couple lent, est que Fe^{2+} réagit maintenant de façon prépondérante avec Fe^{3+} , ce qui donne une réaction sans effet.

L'approche de l'équilibre est donc nettement ralentie dans sa phase finale.



- Tant que l'équivalence n'est pas atteinte, le ralentissement supplémentaire est d'un effet modéré, d'autant plus qu'on ajoute à nouveau MnO_4^- pour continuer le dosage. Ceci ne perturbe donc pas fondamentalement le dosage.

Au voisinage de l'équivalence (et au delà), il faudrait par contre attendre nettement plus longtemps pour que le potentiel s'équilibre après chaque ajout de MnO_4^- . Puisque le couple lent est plus "tolérant", on observe alors généralement un potentiel plus proche de celui imposé par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, c'est-à-dire sous estimé.

• Quand on dépasse nettement l'équivalence intervient une autre perturbation causée par le solvant. S'il n'y avait pas les ions du fer, la réaction entre MnO_4^- et l'eau (lents tous les deux) mettrait très longtemps à établir un équilibre ; on observerait un potentiel intermédiaire entre celui prévu pour $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et celui prévu pour $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Vers la double équivalence, on mesurerait donc probablement une valeur (peu stable) intermédiaire entre 1,23 V et 1,51 V.

Puisque les deux couples lents sont plus "tolérants", on observe alors généralement un potentiel déplacé vers celui imposé par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, c'est-à-dire sous estimé. Il se trouve que cela est au voisinage de 1,23 V mais cela n'est pas vraiment imposé par le couple lent $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (à moins d'attendre TRÈS longtemps qu'un réel équilibre soit atteint, avec en particulier destruction de MnO_4^-).