

TP C7 : Titrage potentiométrique du fer (II) par les ions cérium (IV)

Objectifs

L'objectif de ce TP est de déterminer la concentration en ions fer (II) d'une solution de sel de Mohr ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) inconnue par deux méthodes :

triangleright colorimétrique : en présence d'un indicateur coloré,

triangleright potentiométrique : mesure du potentiel « rédox » de la solution en fonction du volume de réactif titrant versé.

À l'issu du TP, il s'agira de maîtriser les capacités suivantes :

- ★ Identifier et exploiter la réaction support du titrage. Justifier le protocole d'un titrage à l'aide de données fournies ou à rechercher.
- ★ Choisir et utiliser un indicateur coloré de fin de titrage.
- ★ Exploiter une courbe de titrage pour déterminer la concentration d'une espèce dosée.
- ★ Exploiter une courbe de titrage pour déterminer une valeur expérimentale d'une constante thermodynamique d'équilibre.

Présentation du matériel

Le matériel utilisé pour ce TP est :

- ☐ de la verrerie usuelle (bêchers, burettes, pipettes jaugées, éprouvettes graduée, ...)
- ☐ un agitateur magnétique
- ☐ une électrode de platine
- ☐ une électrode de référence (calomel saturé ou chlorure d'argent saturé) avec son allonge
- ☐ un voltmètre numérique et ses fils de connexion

I. Principe des méthodes potentiométriques

Les réactions d'oxydoréduction font intervenir un transfert d'électrons entre une espèce dite réductrice et une espèce dite oxydante. Un couple oxydant-réducteur (Ox_1/Red_1) est ainsi un couple dont les membres sont liés par une relation d'échange électronique : $\alpha\text{Ox}_1 + n\text{e}^- = \beta\text{Red}_1$

Le potentiel d'oxydoréduction d'un couple oxydant-réducteur est une grandeur thermodynamique correspondant au potentiel d'équilibre d'une électrode en contact avec ce couple. La formule de Nernst permet de déterminer le potentiel d'oxydoreduction d'un couple oxydant-réducteur en solution (Ox_1/Red_1) :

$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^o + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{[\text{Ox}_1]^\alpha}{[\text{Red}_1]^\beta} \right) \quad (\text{en volt})$$

où $E^o(\text{Ox}_1/\text{Red}_1)$ est le potentiel standard du couple et n le nombre d'électrons échangés.

En pratique, nous ne pouvons mesurer que des *différences de potentiel* (à l'aide d'un voltmètre par exemple) : pour mesurer le potentiel d'oxydoréduction d'un couple, il faut donc utiliser deux électrodes différentes plongées dans la solution :

- une électrode de mesure, qui sera portée au potentiel d'oxydoréduction du couple en présence dans la solution (ici on utilisera une électrode de platine)
- une électrode de référence (calomel saturé ou chlorure d'argent saturé), de potentiel fixe, protégée en permanence par son allonge.

II. Vérification de la formule de Nernst

II.1. Mesures

On dispose de deux solutions, l'une d'hexacyanoferrate (II) (ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{aq})$), l'autre d'hexacyanoferrate (III) (ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{aq})$), toutes deux de concentration $c = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Garnir la burette avec la solution de fer III.
- Placer dans un bécher $v_0 = 20 \text{ mL}$ de la solution de fer II. Y plonger les électrodes : de mesure (platine) et de référence (calomel saturé ou chlorure d'argent saturé).
- Mesurer avec un millivoltmètre la tension U entre ces électrodes, f.e.m. de la pile ainsi constituée : $U = E - E_{\text{réf}}$ avec $E = E(\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})) = E(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{aq}))$.
- Verser un volume v de la solution de fer III. Lire U après avoir soigneusement homogénéisé.
- Présenter les mesures dans le tableau suivant :

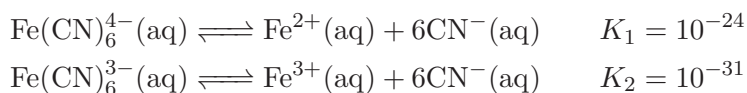
v (en mL)	1	2	5	10	20
U (en V)					

- Faire de même en échangeant le rôle de II et III.

v (en mL)	1	2	5	10	20
U (en V)					

II.2. Principe théorique

Soient E° le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) / \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, K_1 et K_2 les constantes de dissociation globales des complexes $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{aq})$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{aq})$:



■ Exprimer U en fonction de E^0 , $E_{\text{réf}}$, $\text{p}K_1 = -\log K_1$, $\text{p}K_2 = -\log K_2$ et de $\log r$, r désignant le rapport $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$, puis de $E^{0'}$, potentiel rédox standard du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(\text{aq})/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{aq})$, $E_{\text{réf}}$ et $\log r$.

■ En déduire que la courbe $U(\log r)$ est une droite dont on précisera la pente et l'ordonnée à l'origine.

II.3. Exploitation

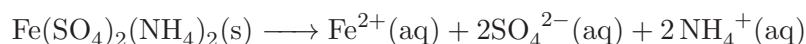
- ✎ Exprimer r pour les deux séries de mesures à l'aide de v et v_0 .
- ✎ Dresser le tableau suivant récapitulant les deux séries de mesures :

$\log r$	-1,3								1,3
U (en V)									

- ✎ Tracer la courbe $U(\log r)$. Déterminer sa pente et comparer à la valeur attendue. Lire l'ordonnée à l'origine, en déduire $pK_1 - pK_2$ connaissant $E^0 = 0,77$ V et $E_{\text{réf}}$. Quel est le complexe le plus stable ? La valeur trouvée est-elle en accord avec ce que l'on lit dans les tables ?

III. Titrage des ions fer (II) par le cérium (IV)

On cherche ici à déterminer la concentration en ions fer (II) d'une solution de sel de Mohr ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Le sel de Mohr est totalement soluble dans les proportions de l'expérience :



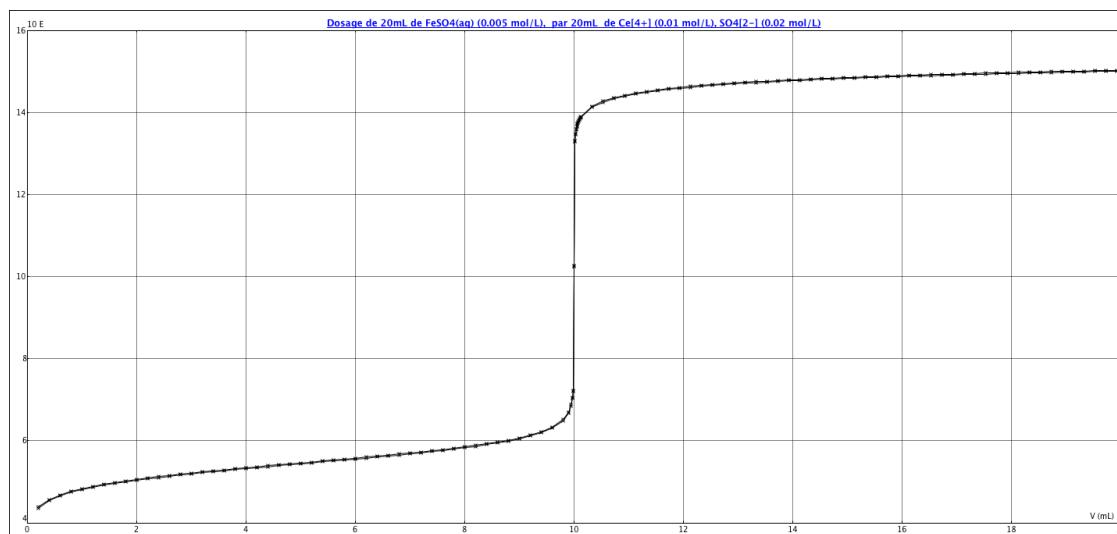
Le réactif titrant est ici le sulfate de cérium $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Les ions sulfate étant spectateurs, il y a réaction entre les ions $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ et les ions $\text{Ce}^{4+}(\text{aq})$.

- ✎ Écrire la réaction « rédox » entre ces ions et calculer (à l'aide de données en fin d'énoncé) sa constante d'équilibre. Commentaires. *Rappel* : $\log K^\circ = \frac{n}{0,06} (E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^\circ - E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^\circ)$

III.1. Titrage colorimétrique

III.1.a. Choix d'un indicateur coloré

On a réalisé une simulation de l'évolution du potentiel en fonction du volume de solution cérique versée de concentration $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour une solution ferreuse de concentration $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.



- ✎ À partir de cette courbe et du tableau fourni en fin d'énoncé, proposer un indicateur coloré pour déterminer l'équivalence du dosage.

III.1.b. Réalisation du dosage

- ☞ Prélever 20 mL de la solution de sel de Mohr de concentration inconnue. Ajouter une pointe de spatule d'indicateur coloré (ou quelques gouttes, s'il est en solution).
- ☞ Doser par la solution cérique $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- ⚡ En déduire le titre approximatif de la solution de sel de Mohr.

III.2. Titrage potentiométrique

III.2.a. Étude théorique

On pose v_r le volume de solution ferreuse prélevée de concentration c cherchée et v le volume de solution cérique de concentration c_0 connue versée. On pose $u = c_0 v / c v_r$.

⚡ Que représente v lorsque $u = 1$? Quelles sont les espèces présentes dans le bécher lorsque $u < 1$? En déduire l'expression théorique de E en fonction de u . Mêmes questions lorsque $u > 1$.

⚡ Que représente les valeurs de E en $u = 0,5$ et $u = 2$? Déterminer la valeur du potentiel à l'équivalence.

III.2.b. Réalisation du dosage

- ☞ Remplir à nouveau la burette de la solution cérique centimolaire ($c_0 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).
- ☞ Prélever 20 mL de solution de sel de Mohr. Plonger les électrodes (platine et référence) en solution en faisant en sorte que le barreau aimanté puisse tourner librement.
- ☞ Réaliser le dosage potentiométrique des 20 mL de la solution de sel de Mohr et tracer la courbe représentant l'évolution de la différence de potentiels en fonction du volume de réactif titrant versé. On ralentira au voisinage supposé de l'équivalence (cf. calcul) où l'on prévoit une brusque variation de U . On poursuivra les mesures jusqu'à $v = 2v_{\text{eq}}$.

III.2.c. Exploitation des courbes de dosage

⚡ Déterminer la concentration exacte de la solution de sel de Mohr. On utilisera la méthode des tangentes pour repérer l'équivalence.

⚡ Déterminer le potentiel à l'équivalence et le comparer à la valeur théorique.

⚡ Déterminer à l'aide de la courbe le potentiel standard du couple fer (III) / fer (II). Observer la courbe au voisinage de $u = 0,5$, elle présente une tangente d'inflexion : la placer. Commenter.

⚡ Déterminer à l'aide de la courbe le potentiel standard du couple cérium (IV) / cérium (III). Conclure : les valeurs des E° déterminées sont-elles en accord avec les valeurs fournies?

Données :

— Potentiels « rédox » standard à 298 K et à pH = 0 :

$$E^{\circ}_1(\text{Ce}^{4+}(\text{aq})/\text{Ce}^{3+}(\text{aq})) = 1,44 \text{ V} \quad \text{et} \quad E^{\circ}_2(\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})) = 0,69 \text{ V}$$

— Potentiel des électrodes de référence à 298 K :

électrode	calomel saturé	chlorure d'argent saturé
$E_{\text{réf}}$	0,24 V	0,20 V

— Indicateurs colorés :

Indicateur	Couleur (Ox/Réd)	$E^{\circ}(\text{V/ESH})$ à pH = 0
Rouge neutre	Rouge / Incolore	0,24
Bleu de méthyle	Bleu pâle / Incolore	0,52
Diphénylamine	Violet / Incolore	0,76
Acide N-phényl anthranilique	Rouge / Incolore	0,89
Orthophénanthroline ferreuse (ferroïne)	Bleu pâle / Rouge intense	1,052
Nitro-5 orthophénanthroline ferreuse	Bleu pâle / Rouge	1,25

Ce qu'il faut retenir !

Effectuer sur votre cahier de laboratoire un bilan du TP résumant :

- ★ les propriétés physiques qui ont été mises en évidence,
- ★ les lois physiques qui ont été démontrées ou utilisées,
- ★ les nouvelles fonctions des différents appareils auxquelles vous avez fait appel. Pour ces dernières, préciser leur rôle et les moyens de les activer.

Phrases H et P

Hexacyanoferrate (II) de potassium $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}, 4\text{K}^+$

H412 — Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

P273 — Éviter le rejet dans l'environnement.

Hexacyanoferrate (III) de potassium $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, 3\text{K}^+$

H412 — Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

P273 — Éviter le rejet dans l'environnement.

Sel de Mohr $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{O}$

H315 — Provoque une irritation cutanée.

H319 — Provoque une sévère irritation des yeux.

H335 — Peut irriter les voies respiratoires.

P261 — Éviter de respirer les poussières.

P305+P351+P338 — EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : Rincer prudemment à l'eau pendant plusieurs minutes. Retirer les lentilles de contact, si présentes et faciles à retirer. Continuer le rinçage.

Sulfate de cerium $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$

H315 — Provoque une irritation cutanée.

H319 — Provoque une sévère irritation des yeux.

H335 — Peut irriter les voies respiratoires.

P305+P351+P338 — EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : Rincer prudemment à l'eau pendant plusieurs minutes. Retirer les lentilles de contact, si présentes et faciles à retirer. Continuer le rinçage.

Orthophénantroline

H301 — Toxique en cas d'ingestion

H410 — Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

P273 — Éviter le rejet dans l'environnement.

P301 + P310 — EN CAS D'INGESTION : appliquer immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.

P501 — Éliminer le contenu/le conteneur dans une installation d'élimination des déchets agréée.

