

TITRAGE REDOX

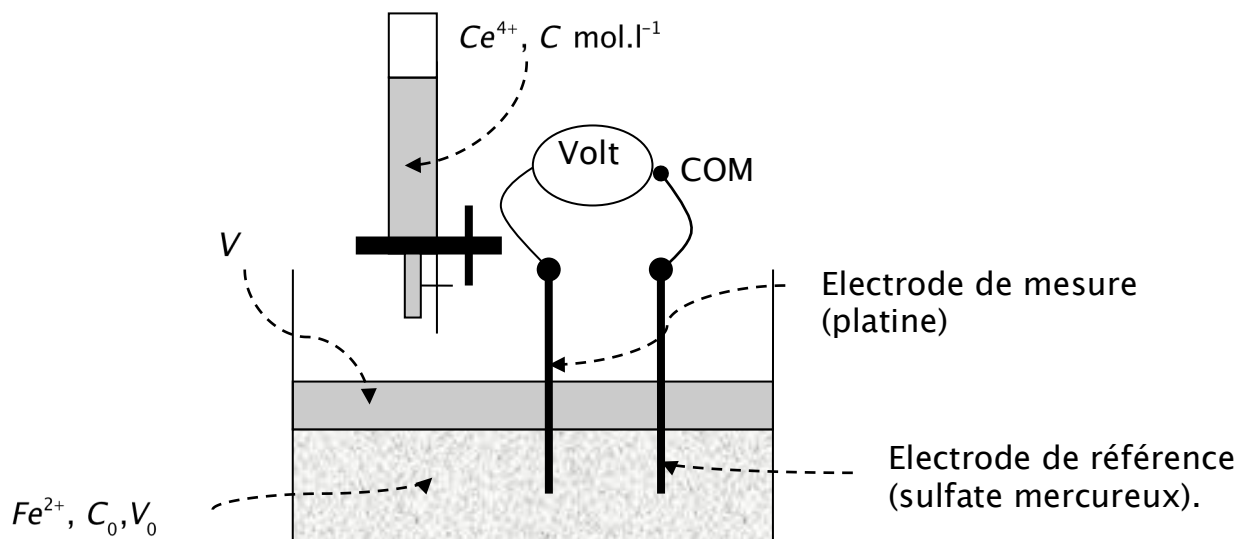
L'objectif de ce TP est le titrage des ions ferreux Fe^{2+} (concentration inconnue) par les ions cerrique Ce^{4+} de concentration connue $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

1) Principe

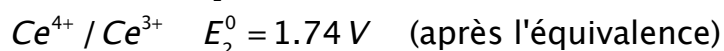
- Un titrage redox (comme d'autres titrages) suppose une réaction **quasi-totale** (on dit aussi quantitative), **rapide** et **unique**.
- On peut suivre cette réaction en continu par potentiométrie. On mesure la d.d.p entre une électrode de platine (indicateur du couple rédox) et une électrode de référence plongeant dans la solution (ici électrode au sulfate mercureux). **Le voltmètre affiche :**

$$e = E_{(Ox/Red)} - E_{ref}$$

Tracer e en fonction du volume V du réactif titrant ajouté revient, à un décalage d'origine près, à tracer $E_{(Ox/Red)} = f(V)$, noté simplement E . E représente le potentiel de la solution à chaque instant, c'est-à-dire le potentiel de tout couple présent dans le milieu. On choisira usuellement celui dont les concentrations sont connues le plus facilement.



- On peut au départ se contenter d'un dosage volumétrique, avec un indicateur de fin de réaction, pour détecter le point équivalent : titrage colorimétrique. Il s'agit d'un couple rédox, dont l'une des formes, mis à l'état de trace initialement, subit une variation de couleur, par oxydation (ou réduction) au niveau du point équivalent. Les deux couples rédox mis en jeu sont :



Vérifier que la réaction est bien totale pour permettre un titrage (on peut calculer la constante de réaction, dans les conditions standard, en utilisant la relation de Nernst).



Montrer que la courbe théorique a pour équation:

$$\text{avant } V_{eq} : E_{th} = E_1^0 + 0,06 \log \left[\frac{x}{1-x} \right] \text{ avec } x = \frac{V}{V_{eq}}$$

$$\text{après } V_{eq} : E_{th} = E_2^0 + 0,06 \log \left[\frac{x-1}{x} \right] \text{ avec } x = \frac{V}{V_{eq}}$$



tracer la courbe théorique sur la même feuille que la courbe expérimentale. Comparer les valeurs de E pour $V_{eq}/2$, V_{eq} et $2V_{eq}$.

Remarque importante :

Dans la formule de Nernst, les potentiels standards des couples rédox E^0 sont donnés pour un équilibre des demi-équations rédox en milieu acide.

ANNEXE 1 : L'électrode au sulfate mercureux (cf. annexe suivant)

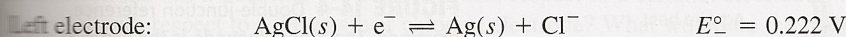
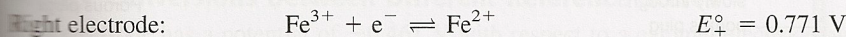
L'électrode au sulfate mercureux, saturé en K_2SO_4 , est une électrode de référence (électrode de deuxième espèce, cf. annexe 2). Elle fait intervenir les couples redox suivants : $Hg / Hg_2SO_4 / K_2SO_4$ saturé.

Le potentiel pris par l'électrode dépend uniquement de la concentration en ions sulfates. Le potentiel de l'électrode au sulfate mercureux est donc fixé par la concentration de la solution de K_2SO_4 dans laquelle elle baigne : concentration molaire, décimolaire, ou saturée. Le potentiel à 25 °C de l'électrode $Hg / Hg_2SO_4 / K_2SO_4$ saturé par rapport à l'électrode normale à hydrogène est : $E_{ref} = 0,6513 \text{ V/ENH}$ (source wikipédia).

ANNEXE 2: Principe d'une électrode de référence autre que l'ESH

Suppose you want to measure the relative amounts of Fe^{2+} and Fe^{3+} in a solution. You can make this solution part of a galvanic cell by inserting a Pt wire and connecting the cell to a constant-potential half-cell by a salt bridge, as shown in Figure 14-1.

The two half-reactions (written as *reductions*) are



The electrode potentials are

$$E_+ = 0.771 - 0.05916 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right)$$

$$E_- = 0.222 - 0.05916 \log [\text{Cl}^-]$$

and the cell voltage is the difference $E_+ - E_-$:

$$E = \left\{ 0.771 - 0.05916 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right) \right\} - \{ 0.222 - 0.05916 \log [\text{Cl}^-] \}$$

But $[\text{Cl}^-]$ in the left half-cell is constant, fixed by the solubility of KCl, with which the solution is saturated. Therefore, the cell voltage changes only when the quotient $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ changes.

E_+ is the potential of the electrode attached to the positive input of the potentiometer.

E_- is the potential of the electrode attached to the negative input of the potentiometer.

The voltage really tells us the quotient of *activities*, $\mathcal{A}_{\text{Fe}^{2+}}/\mathcal{A}_{\text{Fe}^{3+}}$. We will neglect activity coefficients and write the Nernst equation with concentrations instead of activities.

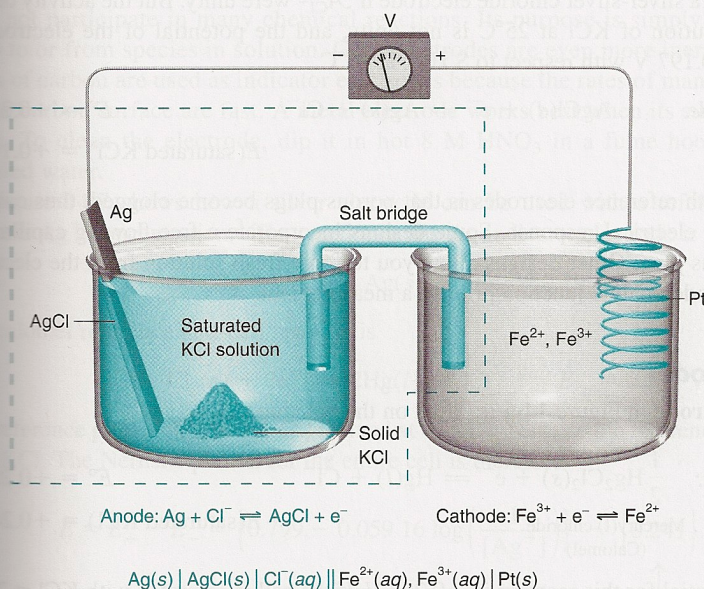


FIGURE 14-1 A galvanic cell that can be used to measure the quotient $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ in the right half-cell. The Pt wire is the *indicator electrode*, and the entire left half-cell plus salt bridge (enclosed by the dashed line) can be considered a *reference electrode*.

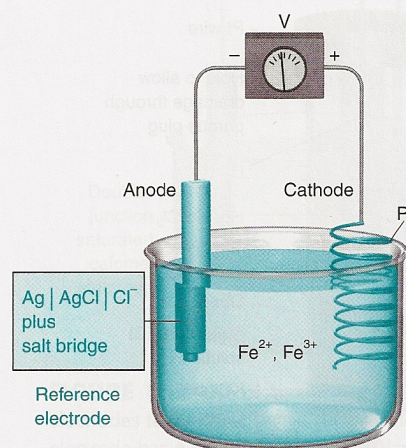


FIGURE 14-2 Another view of Figure 14-1. The contents of the dashed box in Figure 14-1 are now considered to be a reference electrode dipped into the analyte solution.

The half-cell on the left in Figure 14-1 acts as a *reference electrode*. We can picture the cell and salt bridge enclosed by the dashed line as a single unit dipped into the analyte solution, as shown in Figure 14-2. The Pt wire is the indicator electrode, whose potential responds to the quotient $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$. The reference electrode completes the redox reaction and provides a *constant potential* to the left side of the potentiometer. Changes in the cell voltage result from changes in the quotient $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$.

ANNEXE 3: Divers types d'électrodes de références pour les équilibres d'oxydoréduction

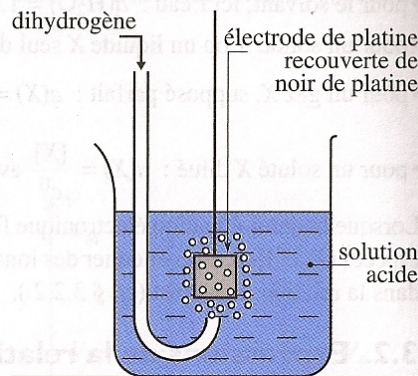
3.3. Exemples d'électrodes

Suivant la nature du conducteur métallique et des espèces oxydante et réductrice considérées, on distingue différents types d'électrodes.

3.3.1. Electrodes de première espèce

Cette dénomination désigne :

- soit un métal M plongeant dans une solution contenant ses cations M^{n+} formant ainsi la demi-pile M^{n+} / M : c'est le cas, par exemple, d'une lame de cuivre plongeant dans une solution de sulfate de cuivre (*doc.* 18) ;
- soit une lame de platine platiné plongeant dans une solution contenant l'une des formes réduite ou oxydée d'un couple, l'autre forme étant un gaz barbotant dans la solution : c'est le cas de l'électrode à hydrogène, par exemple (*doc.* 19).



Doc. 19. Pour l'électrode à hydrogène (couple $H_3O^+ / H_2(g)$) :

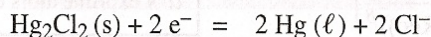
$$E = 0,030 \log \left(\frac{[H_3O^+]^2}{P(H_2)} \right)$$

car : $E^0(H_3O^+ / H_2(g)) = 0 \text{ V}$

3.3.2. Electrodes de deuxième espèce

Une telle électrode est constituée d'un métal M en contact avec un composé ionique peu soluble contenant l'un de ses ions formant ainsi la demi-pile $M_xA_y(s) / M$.

- L'électrode (ou demi-pile) au calomel est la plus connue (*doc.* 20) ; elle met en jeu le couple $Hg_2Cl_2(s) / Hg(\ell)$:



Le calomel Hg_2Cl_2 étant solide et le mercure Hg liquide pur, la formule de Nernst relative à cette électrode s'écrit :

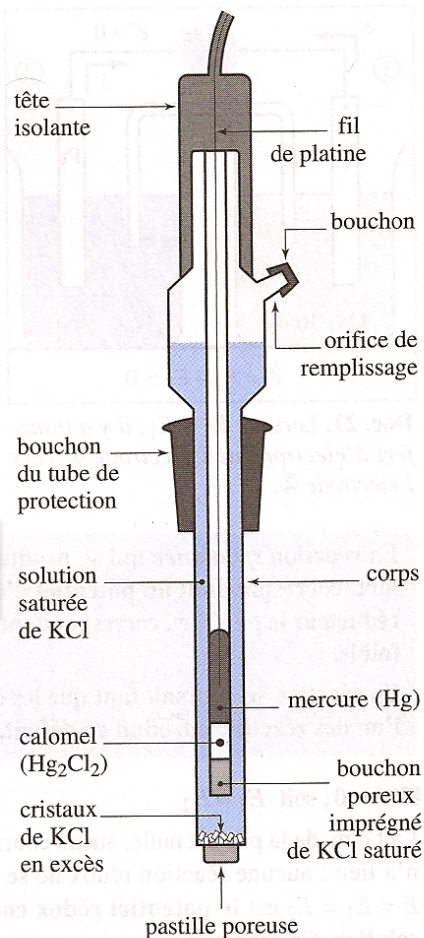
$$E_{cal} = E(Hg_2Cl_2 / Hg) = E^0(Hg_2Cl_2 / Hg) + 0,030 \log \left(\frac{1}{[Cl^-]^2} \right)$$

Si la concentration en ions chlorure est constante, alors $E(Hg_2Cl_2 / Hg) = cte$, ce qui explique l'utilisation de cette électrode comme électrode de référence secondaire.

- À 25 °C :
- $E_{cal} = 0,337 \text{ V}$ si $[Cl^-] = 0,100 \text{ mol} \cdot L^{-1}$
 - $E_{cal} = 0,283 \text{ V}$ si $[Cl^-] = 1,00 \text{ mol} \cdot L^{-1}$
 - $E_{cal} = 0,244 \text{ V}$ si $[Cl^-]$ est fixée par une solution saturée de chlorure de potassium.

- L'électrode « au chlorure d'argent », qui fait intervenir le couple $AgCl(s) / Ag(s)$ est également utilisée comme électrode de référence secondaire, en particulier dans les sondes de pH combinées.

- L'électrode de référence mettant en jeu le couple $Hg_2SO_4(s) / Hg(\ell)$ est aussi utilisée. Celle utilisée pour ce TP.



Doc. 20. Schéma d'une électrode au calomel.

3.3.3. Electrode de troisième espèce

Une telle électrode est constituée d'un métal inerte, généralement le platine, plongeant dans une solution contenant les espèces Ox et Red du couple.

C'est le cas d'un fil de platine plongeant dans une solution contenant des ions fer (II) Fe^{2+} et fer (III) Fe^{3+} ou dans une solution contenant des ions permanganate MnO_4^- et manganèse (II) Mn^{2+} .