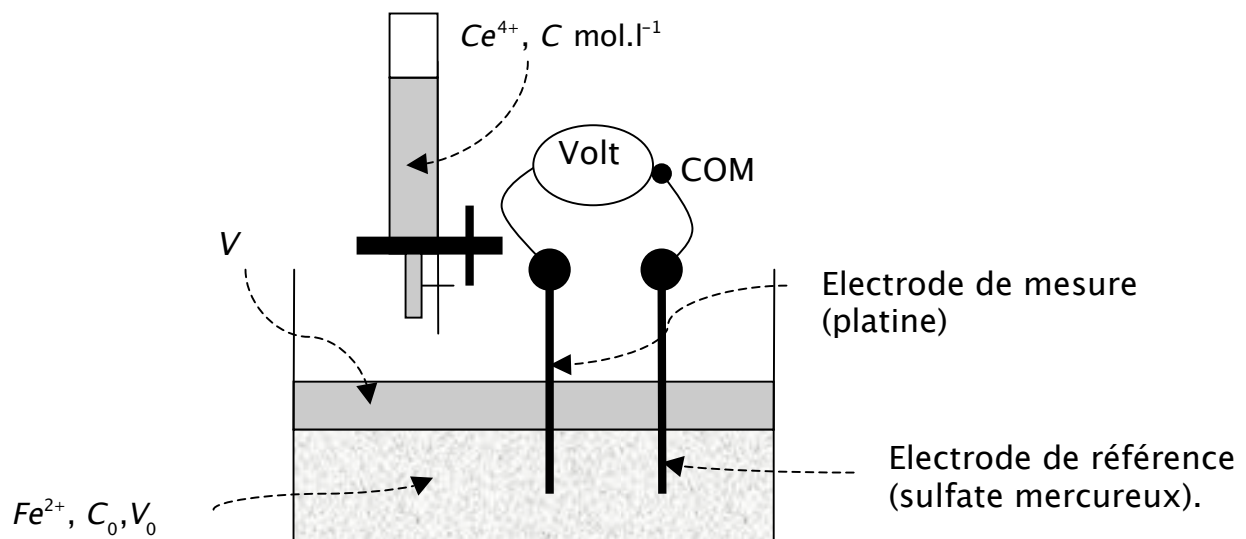


**TITRAGE REDOX**

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, 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).

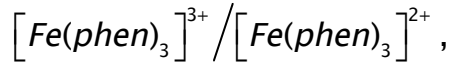
**2) Dosage avec indicateur coloré redox**

L'équivalence est caractérisée par un brusque saut de potentiel. Tout couple rédox dont les espèces oxydantes et réductrices ont des teintes différentes et dont le potentiel redox standard se situe au voisinage du potentiel à l'équivalence,  $E_{eq}$ , peut être utilisé comme **indicateur de fin de titrage**. C'est le cas des complexes de l'orthophénantroline avec les ions  $Fe^{3+}$  et  $Fe^{2+}$ .

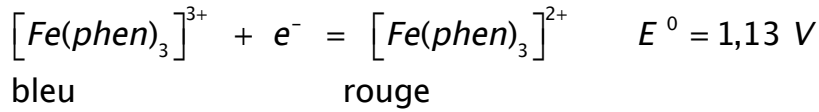
Quelques gouttes d'orthophénantroline introduites initialement dans le bécher y font apparaître une coloration rouge orangé qui y persiste jusqu'à l'équivalence.

A l'équivalence, il y a virage au bleu, couleur de  $[Fe(phen)_3]^{2+}$ , puis au vert par superposition de la teinte bleue du complexe et la teinte jaune de  $Ce^{4+}$  qui est alors en excès.

☺ Représenter le diagramme de prédominance du couple :



avec leur couleur respective, sachant que:



⚠ Préparation du titrage.

Dans la burette:

La solution de  $Ce^{4+}$  de concentration  $C \text{ mol.L}^{-1}$  connue.

Dans le bécher:

10 mL de la solution de  $Fe^{2+}$  de concentration  $C_0 \text{ mol.L}^{-1}$  inconnue (mesure précise).

50 mL d'eau (ordre de grandeur).

3 gouttes de ferroïne (ordre de grandeur).

2 mL d'acide sulfurique (ordre de grandeur) sauf si la solution est déjà acidifiée.

⚠ Effectuer le titrage et en déduire  $c_0$  à partir du volume  $V_{eq}$  à l'équivalence.

⚠ Pourquoi faut-il acidifier la solution ?

### 3) Dosage potentiométrique

⚠ Préparation du titrage.

Dans la burette:

La solution de  $Ce^{4+}$  de concentration  $C \text{ mol.L}^{-1}$  connue.

Dans le bécher:

10 mL de la solution de  $Fe^{2+}$  de concentration  $C_0 \text{ mol.L}^{-1}$  inconnue (mesure précise).

50 mL d'eau (ordre de grandeur).

2 mL d'acide sulfurique (ordre de grandeur) sauf si la solution est déjà acidifiée.

⚠ Mesurer la tension  $e$  entre les électrodes en fonction du volume  $V$  de  $Ce^{4+}$  versé de 0 à  $2V_{eq}$ . Dresser un tableau donnant  $V$ ,  $e$  et  $E$ . Tracer le graphe  $E = f(V)$ . On utilisera Regressi.

⚠ Déterminer le volume équivalent  $V_{eq}$ .

⚠ 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.