

## Corrigé exercice 8

### TITRAGE SUIVI PAR POTENTIOMÉTRIE

On note :  $e^\circ = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059 \text{ V à } 298 \text{ K.}$

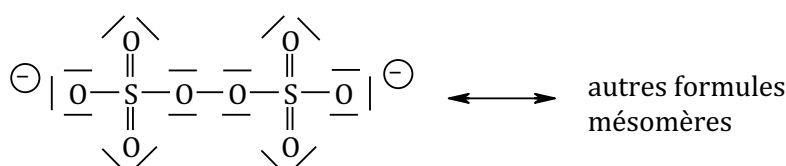
1) Couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  :

n.o. du fer dans  $\text{Fe}^{3+}$  : +III ; dans  $\text{Fe}^{2+}$  : +II

Couple  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  :

- dans  $\text{SO}_4^{2-}$ , tous les atomes d'oxygène sont liés à l'atome de soufre central, ils sont donc tous de n.o. -II ; on trouve donc le n.o.  $x$  du soufre en écrivant :  $x + 4 \times (-\text{II}) = -2$ , d'où  $x = +\text{VI}$  ;

- pour  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , les n.o. des atomes O ne sont pas tous identiques ; on écrit donc la structure de Lewis de cet ion :

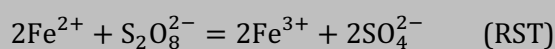
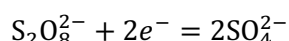
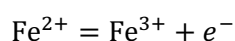


Les six atomes d'oxygène terminaux sont liés au soufre : on leur attribue les doublets de liaison et on trouve un n.o. -II. Par contre, les deux atomes centraux sont liés entre eux par une liaison « peroxy », que l'on partage équitablement en attribuant formellement un électron à chaque O. Ainsi, chaque atome O se voit attribuer 7 électrons, donc un n.o. de -I. On trouve le n.o.  $x$  du soufre en écrivant :  $2x + 6 \times (-\text{II}) + 2 \times (-\text{I}) = -2$ , d'où  $x = +\text{VI}$  ;

Le couple  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  est donc un couple **de l'élément oxygène** :

les deux atomes O centraux de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ont un n.o. -I ;  
tous les O sont -II dans  $\text{SO}_4^{2-}$

2) La réaction support de titrage se produit entre le titré (réducteur  $\text{Fe}^{2+}$ ) et le titrant (oxydant  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) :



La constante d'équilibre d'une réaction redox se trouve en imaginant un système à l'équilibre chimique où toutes les espèces sont présentes et en y écrivant l'unicité du potentiel de Nernst :

$$E^\circ_1 + e^\circ \log \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) = E^\circ_2 + \frac{e^\circ}{2} \log \left( \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]c^\circ}{[\text{SO}_4^{2-}]^2} \right)$$

$$\frac{e^\circ}{2} \log \left( \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2} \times \frac{[\text{SO}_4^{2-}]^2}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]c^\circ} \right) = E^\circ_2 - E^\circ_1$$

On reconnaît sous le logarithme la constante d'équilibre  $K^\circ$  de la réaction (RST), donc :

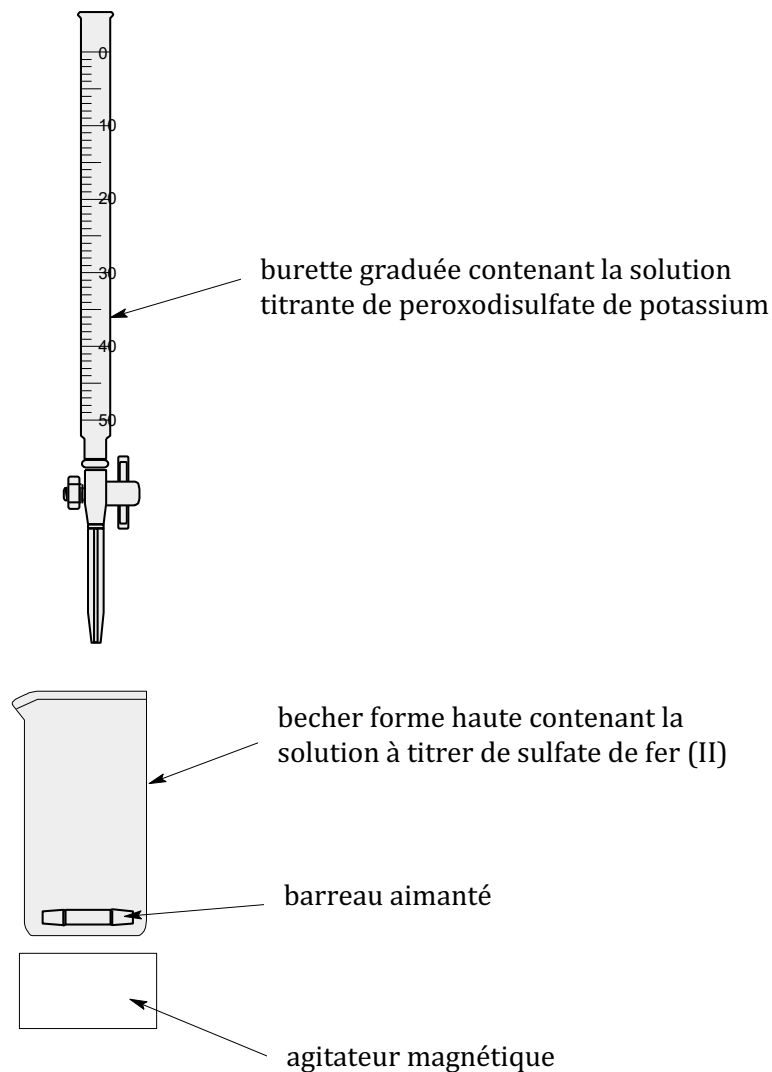
$$\frac{e^\circ}{2} \log K^\circ = E^\circ_2 - E^\circ_1$$

$$K^\circ = 10^{\frac{2}{e^\circ}(E^\circ_2 - E^\circ_1)} = 1,1 \cdot 10^{+42}$$

On trouve  $K^\circ \gg 1$  : la réaction de titrage est a priori quasi-totale, ce qui est l'une des conditions pour réaliser un titrage précis.

L'autre condition est que (RST) soit rapide, mais on n'a pas de donnée cinétique pour le vérifier ici.

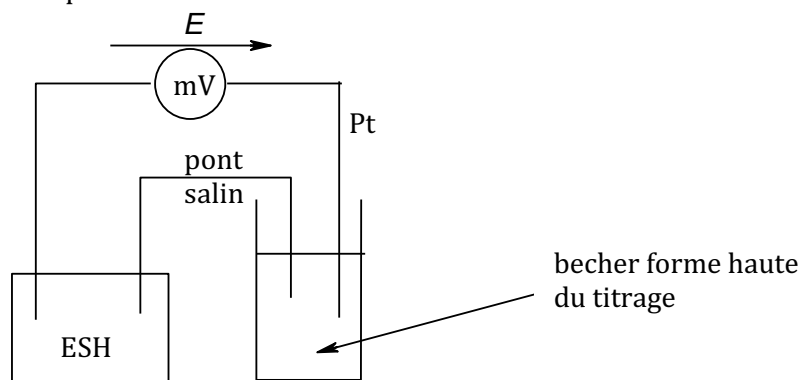
3) Montage à réaliser pour le titrage :



Pour suivre le potentiel de la solution tout au long du titrage, on place dans le bécher :

- une électrode de travail, c'est-à-dire ici un **fil de platine** puisque toutes les espèces sont dissoutes.

- une **électrode de référence** : en théorie, le plus simple est d'utiliser l'électrode standard à hydrogène (ESH) : si on place cette électrode à gauche, le voltmètre indiquera alors directement le potentiel de Nernst de la solution.



En pratique, cependant, l'ESH n'existe pas ; on utilise une autre électrode de référence, par exemple **l'électrode de référence au calomel** (électrode au calomel saturée en KCl, ECS). Voir TP pour l'utilisation de cette électrode et la prise en compte de  $E_{ref}$  dans les calculs.

4) La quantité de réactif titré placé au départ dans le bécher est  $n_{Fe^{2+},0} = C_0V_0$ .

Soit  $C$  la concentration en titrant ( $S_2O_8^{2-}$ ) de la solution placée dans la burette, l'équivalence est **définie** comme le volume  $V_E$  de solution titrante versée telle que titrant et titré ont été apportés dans les **proportions stœchiométriques** de (RST), soit :

$$\frac{C_0V_0}{2} = CV_E$$

On en déduit :

$$V_E = \frac{C_0V_0}{2C}$$

Dans cette simulation, on a choisi  $C = C_0$ , le volume équivalent est donc :

$$V_E = \frac{V_0}{2} = 50,0 \text{ mL}$$

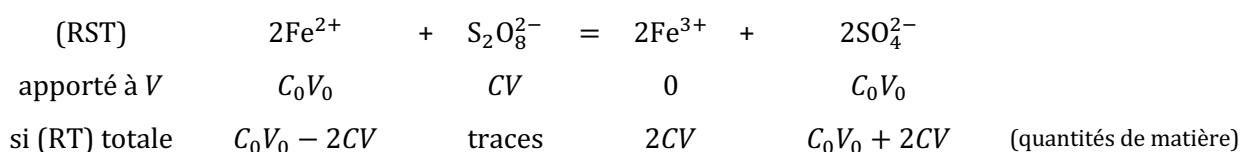
5) En chaque point, on détermine les concentrations des espèces majoritaires en faisant le bilan de matière de (RST) considérée comme totale.

On peut qualitativement déjà dire :

- avant l'équivalence, les ions  $Fe^{2+}$  sont en cours de conversion en ions  $Fe^{3+}$ . Ces deux ions se trouvent donc dans des concentrations du même ordre de grandeur et le potentiel varie peu, reste voisin de  $E^\circ_1 = 0,77 \text{ V}$  ; les ions  $S_2O_8^{2-}$  sont en concentration négligeable ;
- à l'équivalence, les ions  $Fe^{2+}$  sont brusquement épuisés, leur concentration change d'ordre de grandeur en tendant vers zéro d'où un **saut de potentiel** ;
- après l'équivalence, les ions  $S_2O_8^{2-}$  s'accumulent car ils ne sont plus consommés ; l'ordre de grandeur de leur concentration devient donc voisin de celui de  $SO_4^{2-}$  et le potentiel varie peu de nouveau, voisin cette fois de  $E^\circ_2 = 2,01 \text{ V}$ .

Équations de la courbe de titrage :

❖ **Entre  $V = 0$  et  $V = V_E$**  : on détermine la composition de la solution en faisant le bilan de matière de la réaction de titrage en la considérant comme totale.



Les espèces majoritaires sont donc en concentrations, si (RST) est bien quasi-totale :

$$[Fe^{2+}] = \frac{C_0V_0 - 2CV}{V_0 + V}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{2CV}{V_0 + V}$$

$$[SO_4^{2-}] = \frac{C_0V_0 + 2CV}{V_0 + V}$$

On choisit le couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  pour appliquer la formule de Nernst car les deux ions sont des espèces majoritaires dont on connaît à ce stade la concentration :

$$E_{0^+ < V < V_E} = E^{\circ}_1 + e^{\circ} \log\left(\frac{2CV}{C_0V_0 - 2CV}\right)$$

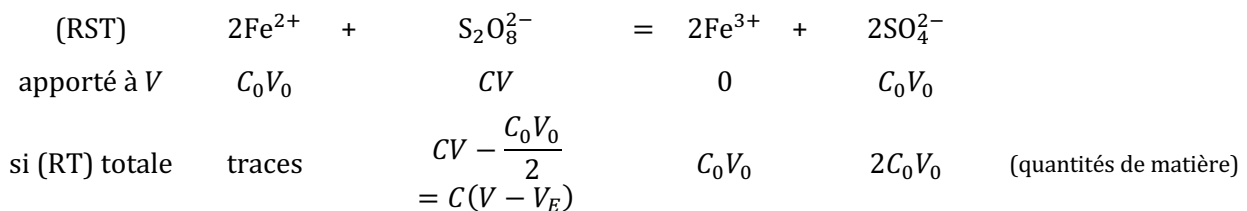
Numériquement, en notant  $V'$  la valeur du volume en mL sans l'unité ( $V' = V/\text{mL}$ ) :

$$E_{0^+ < V < V_E} = \left(0,77 + 0,059 \log\left(\frac{2V'}{100 - 2V'}\right)\right) \text{ Volts}$$

Par unicité du potentiel ou en appliquant la constante d'équilibre  $K^{\circ}$ , on pourrait vérifier que  $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$  est négligeable devant les autres concentrations, sauf si on s'approche trop de  $V_E$  (car  $[\text{Fe}^{2+}]$  change brutalement d'ordre de grandeur quand il est épuisé).

La formule présente également une singularité en  $V = 0$  car la concentration initiale d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  est théoriquement nulle. En pratique, une solution d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  contient inévitablement des traces d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  en tant qu'impuretés. On mesure donc une valeur de potentiel, très basse mais imprévisible.

❖ **Pour  $V > V_E$**  : on détermine la composition de la solution en faisant le bilan de matière de la réaction de titrage en la considérant comme totale.



Les espèces majoritaires sont donc en concentrations, si (RST) est bien quasi-totale :

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{C_0V_0}{V_0 + V}$$

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = \frac{C(V - V_E)}{V_0 + V}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{2C_0V_0}{V_0 + V}$$

On choisit le couple  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  pour appliquer la formule de Nernst car les deux ions sont des espèces majoritaires dont on connaît à ce stade la concentration :

$$E_{V > V_E^+} = E^{\circ}_2 + \frac{e^{\circ}}{2} \log\left(\frac{C(V - V_E)(V_0 + V)c^{\circ}}{4C_0^2V_0^2}\right)$$

Numériquement, en notant  $V'$  la valeur du volume en mL sans l'unité ( $V' = V/\text{mL}$ ) :

$$E_{V > V_E^+} = \left(2,01 + \frac{0,059}{2} \log(5 \cdot 10^{-4}(V' - 50)(100 + V'))\right) \text{ Volts}$$

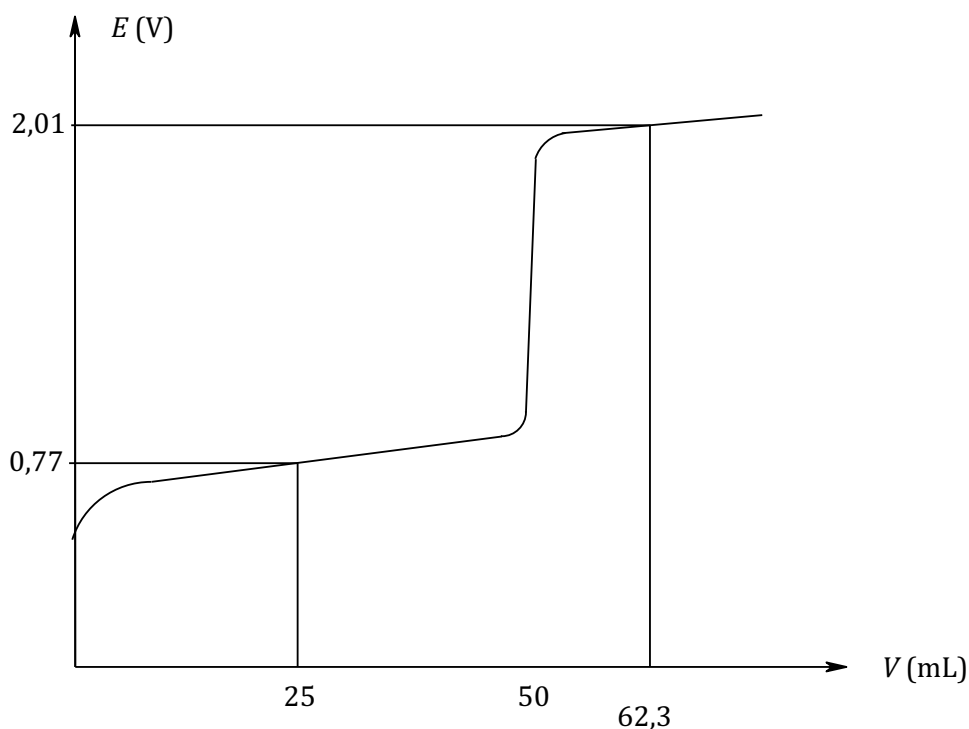
❖ On remarque qu'à la **demi-équivalence**, c'est-à-dire en  $V_1 = \frac{V_E}{2} = 25,0 \text{ mL}$ , on a converti la moitié du  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  : le bilan de matière donne une **concentration commune**  $\frac{C_0V_0}{2(V_0 + V_1)}$  pour ces deux ions. On mesure donc  $E = E^{\circ}_1 = 0,77 \text{ V}$  en ce point.

❖ On ne mesure pas  $E = E^{\circ}_2$  à la double équivalence, en raison du fait que la solution initiale contient déjà des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  mais également du carré au dénominateur dans la formule de Nernst. On résout donc :

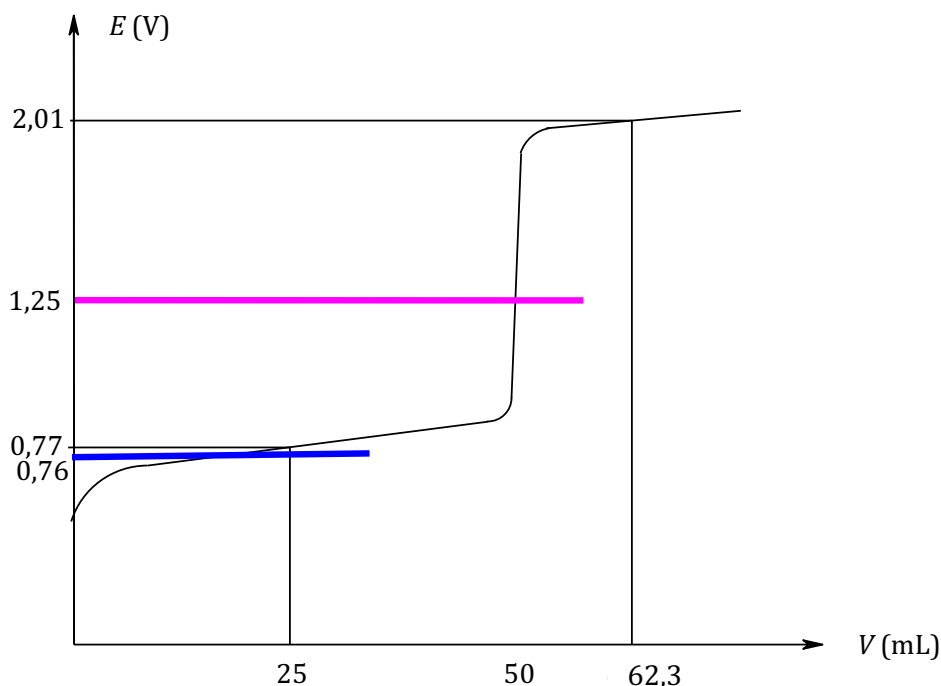
$$\frac{0,059}{2} \log(5 \cdot 10^{-4}(V' - 50)(100 + V')) = 0$$

... pour trouver :  $V_2 = 62,3 \text{ mL}$ .

On dispose maintenant de toutes les informations pour tracer la courbe potentiométrique du titrage :



6) L'indicateur coloré doit changer de couleur le plus près possible de l'équivalence et le plus brutalement possible. On reporte la frontière de prédominance des indicateurs proposés sur l'axe des ordonnées (seuls la diphenylamine et la 5-nitroorthophénantroline ferreuse ont été reportées) :



La diphenylamine va progressivement passer d'incolore à violette aux alentours de la demi-équivalence, puisque son potentiel standard est pratiquement le même que le potentiel à la demi-équivalence. Il n'y aura aucun changement de couleur à l'équivalence, on ne pourra donc pas détecter celle-ci par cet indicateur.

En revanche, la 5-nitroorthophénantroline ferreuse convient : elle reste rouge avant le saut de potentiel, car  $E \ll 1,25 \text{ V}$  dans cette zone, puis devient brusquement bleu pâle dès que le saut s'est produit, c'est-à-dire que l'équivalence est franchie.

L'orthophénantroline ferreuse pourrait à la rigueur convenir, mais le virage se produirait un peu avant l'équivalence et moins brusquement ; le titrage serait moins précis.