

TP4 : Classement des couples redox- dosage potentiométrique

I) INTRODUCTION

Pour la préparation de ce TP, il est impératif de revoir les notions d'oxydoréduction vues au lycée :

- savoir définir et reconnaître un oxydant, un réducteur,
- équilibrer des réactions redox.

Un couple Ox/red est caractérisé par son potentiel standard noté $E^\circ(\text{ox/red})$. Plus le potentiel standard d'un couple est élevé, plus le pouvoir oxydant de l'espèce oxydante de ce couple est grand. De même, plus le potentiel standard d'un couple est faible, plus le pouvoir réducteur de l'espèce réductrice du couple est grand.

Le potentiel E d'un couple redox dépend de son potentiel standard E° et des concentrations des espèces impliquées dans la demi-équation redox. Nous donnons ici l'équation de Nernst pour la demi-équation redox suivante :



$$E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Ox})^\alpha}{(\text{Red})^\beta} \quad \text{à } 25^\circ\text{C, } E(\text{Ox/Red}) = E^\circ(\text{Ox/Red}) + \frac{0,059}{n} \log \frac{(\text{Ox})^\alpha}{(\text{Red})^\beta}$$

expression dans laquelle:

$E^\circ(\text{Ox/Red})$ est le potentiel standard rédox du couple considéré à la température T,

T la température en Kelvin,

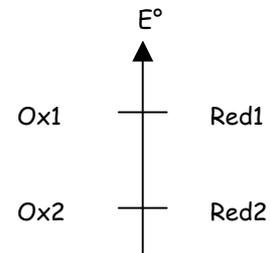
R la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),

F la constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$),

(Ox) et (Red) les activités respectives de l'oxydant et du réducteur que l'on confondra, en première approximation, avec les concentrations. Si le réducteur est un métal pur, on a (Red)=1

Une réaction entre Ox1 et Red 2 est a priori possible si le potentiel standard E° du couple Ox1/Red1 est supérieur à celui du couple Ox2/Red2,

La réaction est alors : $\text{Ox1} + \text{Red 2} \rightarrow \text{Red1} + \text{Ox2}$.



II) CLASSIFICATION ELECTROCHIMIQUE DES COUPLES REDOX

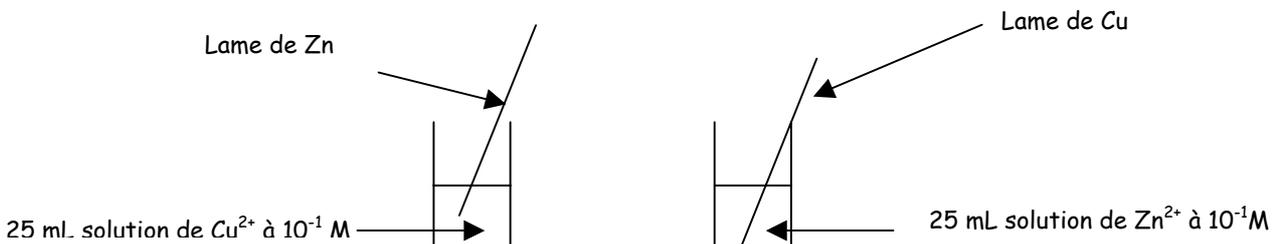
On peut établir qualitativement une classification électrochimique des couples (cation métallique en solution/métal) en classant les différents métaux en fonction de leur pouvoir réducteur vis à vis des cations des autres métaux.

On se propose d'étudier les couples: $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$, $\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$ et Ag^+ / Ag .

II.1) Classement qualitatif

On dispose de plaques ou fils de métal Cu, Ag et Zn qu'il faudra au préalable décaper à l'aide d'un papier abrasif et de solutions des ions métalliques correspondants Cu^{2+} , Zn^{2+} et Ag^+ à $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ (cette dernière solution est faite avec du nitrate d'argent AgNO_3 : attention le nitrate d'argent tache : mettre des gants et nettoyer immédiatement tout liquide répandu sur la paillasse).

- Réaliser les expériences suivantes:



- Qu'observe-t-on après quelques instants ? noter toute coloration ou décoloration de la solution, tout dépôt au niveau des lames...
- Adapter les mêmes expériences pour comparer les couples Ag^+/Ag et Cu^{2+}/Cu , puis Ag^+/Ag et Zn^{2+}/Zn . Reporter tous vos résultats dans le tableau de la feuille de compte-rendu.

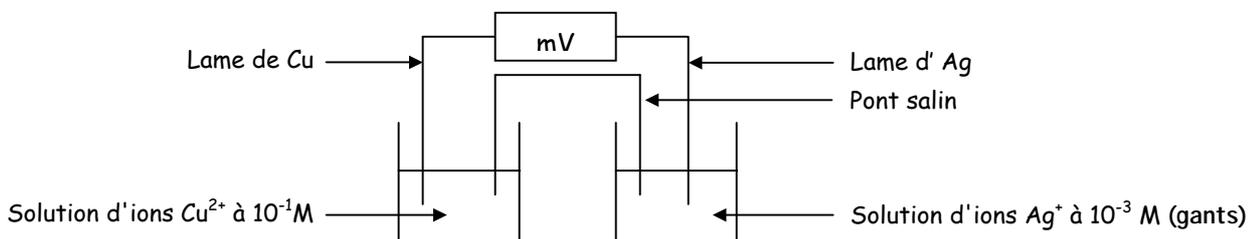
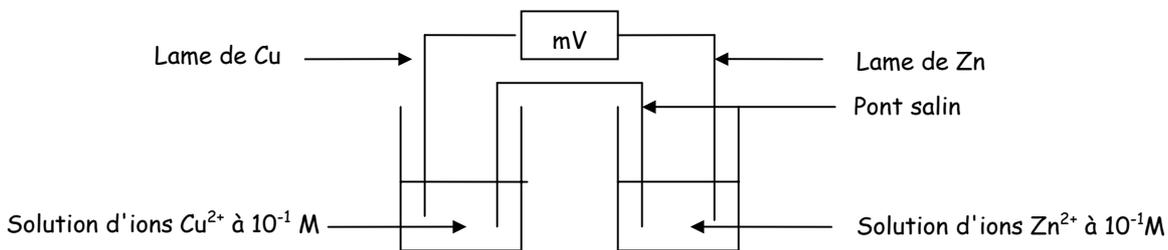
On se propose maintenant de classer quantitativement les trois couples étudiés précédemment en déterminant leurs potentiels standard. Dans ce but, on réalise des piles électrochimiques.

II.2) Classement quantitatif

La mesure des f.e.m (force électromotrice) de différentes piles permet un classement quantitatif de ces mêmes couples ; par convention une f.e.m est toujours positive : $fem = E_{cathode} - E_{anode}$.

Pour mesurer le potentiel d'un couple M^{n+}/M , on l'associe à une électrode de référence. L'électrode choisie comme référence est l'électrode standard à hydrogène notée ESH (cf cours). On prendra comme électrode de référence provisoire une plaque de cuivre plongeant dans la solution d'ions cuivre (II) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ car la réalisation matérielle d'une ESH est délicate. On classera les couples par rapport au couple Cu^{2+}/Cu .

- Réaliser les deux piles suivantes dont les schémas sont donnés ci-après:



- Faire le branchement permettant d'avoir une différence de potentiel positive.
- Repérer les pôles positif (cathode) et négatif (anode) sur le schéma.
Par convention, la borne rouge (R) du voltmètre est le pôle positif, la borne noire (N) le pôle négatif.
- Pour la réalisation du pont salin, imbiber complètement une bandelette de papier en la trempant dans une solution de nitrate de potassium et la placer ensuite proprement à cheval sur les deux béchers placés côte à côte.
- Mesurer la différence de potentiel $\Delta E = E^{(+)} - E^{(-)}$ entre les 2 électrodes. A partir des valeurs de ΔE , retrouver à l'aide de l'équation de Nernst les potentiels standard des couples Zn^{2+}/Zn et Ag^+/Ag connaissant celui de Cu^{2+}/Cu qui est de $0,34V$ par rapport à l'ESH (Electrode Standard à Hydrogène).

III) DOSAGE DES IONS FER(II) DANS UN AGENT DEMOUSSANT

Pour éliminer les mousses d'une pelouse, on recommande le traitement par le sulfate de fer(II). On se propose de déterminer la teneur en fer d'un échantillon de démoissant.

Le dosage des ions Fe^{2+} par une solution de permanganate sera suivi par potentiométrie. On utilise ici une électrode de platine combinée. Elle est constituée de deux électrodes: une de référence et une de mesure (fil de platine).

III.1) Etalonnage de la solution de permanganate

La concentration de la solution de permanganate est déterminée grâce à une solution d'acide oxalique préparée à partir d'un solide d'une grande pureté: l'acide oxalique dihydraté.

- Prélever à la pipette jaugée 10 mL de la solution d'acide oxalique fournie. Les placer dans un bécher.
- Ajouter environ 15 mL d'acide sulfurique 2 mol/L (sous la hotte : gants + lunettes) et compléter à 50 mL avec de l'eau déminéralisée.
- Rincer la burette avec de l'eau déminéralisée puis avec la solution de permanganate. La remplir et ajuster au zéro.
- Chauffer le bécher contenant l'acide oxalique sur la plaque chauffante jusqu'à 60-70°C.
- Procéder au dosage en versant quelques gouttes de permanganate. Poursuivre l'addition jusqu'à persistance de la coloration rose.

III.2) Dosage potentiométrique des ions Fe^{2+} contenu dans un démoissant.

- Peser avec précision une masse de l'ordre 0,2 g d'agent démoissant (à base de sulfate de fer II, FeSO_4).
- Le dissoudre dans un bécher avec environ 10 mL d'eau déminéralisée.
- Acidifier par 5 mL d'acide sulfurique concentré (sous la hotte : gants + lunettes).
- Mettre la solution sous forte agitation jusqu'à dissolution complète du solide.
- Compléter à 100 mL avec de l'eau déminéralisée.
- Remplir la burette avec la solution de permanganate fournie et préalablement étalonnée. Ajuster le zéro.
- Relier l'électrode de platine combinée au millivoltmètre. Plonger dans la solution ferreuse.
- Mettre sous agitation et ajouter la solution de permanganate de 0,5 en 0,5 mL. Mesurer à chaque fois la différence de potentiel. Ralentir l'addition de 0,1 en 0,1 mL quand le potentiel augmente rapidement (vers 3,5 mL).
- Dresser le tableau des mesures sur EXCEL et représenter graphiquement ΔE en fonction du volume de permanganate versé. Le graphe devra être correctement légendé et commenté.

IV) PREPARATION DU TP

Suivant l'état d'avancement du cours, consulter la partie relative à l'oxydo-réduction dans "la chimie par le web" sur le site de l'Université du Maine.

<http://www.univ-lemans.fr/enseignements/chimie/01/deug/CHIM102A/pdf/sem1-6.pdf>

ou en passant par l'Environnement Numérique de Travail (ENT) du site de l'université (www.univ-lemans.fr) ; cours CHIM102A -3) « l'oxydoréduction »

- Ecrire l'équation de Nernst pour chacun des couples redox rencontrés dans le II) du TP.
- A l'aide des potentiels standard, vérifier que la réaction redox entre les ions permanganate et l'acide oxalique est possible. On donne : $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = -0,475 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$. Ecrire alors l'équation-bilan de cette réaction.
- De même, vérifier que la réaction redox entre les ions permanganate et les ions Fe^{2+} est possible. On donne : $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$. Ecrire alors l'équation-bilan de cette réaction.
- Quelle est la relation à l'équivalence entre le nombre de moles d'oxydant et de réducteur pour ces 2 réactions?
- Tracer la courbe potentiométrique correspondant au dosage des ions Fe^{2+} par les ions permanganate sur le site : <http://www.univ-lemans.fr/enseignements/chimie/01/deug/CHIM102A/oxyred0.html> ou à partir de l'ENT
- La solution titrante utilisée : le permanganate de potassium est métastable. Il est donc nécessaire de vérifier sa concentration avant utilisation. Cette métastabilité s'explique par le fait que le permanganate réagit partiellement avec l'eau. Ecrire cette réaction sachant que les couples redox concernés sont : $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$.