

Corrigé exercice 23

DOSAGE REDOX D'UN MÉLANGE COBALT (II)/FER (II)

1) Étude du premier dosage

a) L'électrode de platine est une électrode inattaquable, indicatrice de la concentration des ions en solution, puisque son potentiel est donné par la formule de Nernst appliquée aux couples présents dans le bécher ($\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ou $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ou $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$).

L'électrode au calomel saturée est une électrode de référence ; son potentiel de Nernst est constant $E_{ECS} = 0,245 \text{ V}$.

Voir le polycopié du TP-cours pour le schéma de l'E.C.S. et son principe de fonctionnement.

La grandeur e mesurée est la f.é.m. de la pile constituée par l'électrode de platine dans le bécher et par l'électrode de référence au calomel plongeant dans ce bécher (contact assuré par la pastille poreuse). La question porte sur le sens du branchement électrique. Pour le trouver, on raisonne simplement : lors du titrage, on ajoute un **oxydant** (l'ion Ce^{4+}) ; le potentiel de Nernst E_{Pt} de l'électrode de platine ne peut donc qu'augmenter. D'après les courbes fournies, la grandeur e mesurée est croissante pendant le titrage, on a donc nécessairement un signe + devant E_{Pt} . Conclusion :

$$e = E_{\text{Pt}} - E_{ECS}$$

Sur un schéma électrique du montage, on placerait donc l'électrode de platine à droite et l'électrode de référence au calomel à gauche.

b) On considère le produit $P = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{HO}^-]^2$.

Si la concentration en ions HO^- est trop faible, alors la solution n'est pas saturée en $\text{Fe}(\text{OH})_2$; les ions Fe^{2+} sont tous dissous et $[\text{Fe}^{2+}] = c_0$; cela se produit pour $P = c_0 \cdot [\text{HO}^-]^2 < K_{s1}$.

La limite de précipitation se produit lorsque $[\text{HO}^-]$ devient juste suffisante pour que $c_0 \cdot [\text{HO}^-]^2 = K_{s1}$, soit $[\text{HO}^-] = \sqrt{\frac{K_{s1}}{c_0}}$. On en déduit le pH limite de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$:

$$\text{pH} = -\log \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = -\log \left(K_e \sqrt{\frac{c_0}{K_{s1}}} \right)$$

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \log c_0 - \frac{1}{2} \text{p}K_{s1} = 7,9$$

De même, on trouve pour $\text{Fe}(\text{OH})_3$:

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{3} \log c_0 - \frac{1}{3} \text{p}K_{s2} = 2,7$$

Conclusion :

$$\text{Fe}(\text{OH})_2 \text{ est présent pour } \text{pH} > 7,9 \text{ et } \text{Fe}(\text{OH})_3 \text{ pour } \text{pH} > 2,7.$$

c) La concentration c_0 utilisée à la question précédente correspond à l'ordre de grandeur des concentrations que l'on peut atteindre en ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans le bécher lors du titrage. On voit que pour éviter tout risque de précipitation des ions du fer, il faut que le pH soit maintenu en-dessous de 2,7. C'est le rôle de l'acide sulfurique que d'assurer cela.

Calcul du pH de la solution dans le bécher :

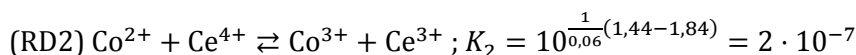
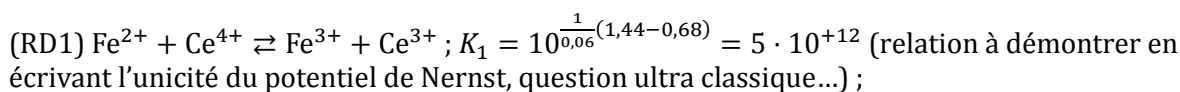
Concentration apportée en H_2SO_4 : $C_a = \frac{5 \cdot 10^{-2} \times 30}{30+20} = 0,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On rappelle que la première acidité de l'acide sulfurique est forte : $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$ (réaction totale). Si on néglige l'acidité de HSO_4^- , on en déduit que la concentration des ions H_3O^+ est égale à $C_a = 0,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, d'où :

$$\text{pH} = -\log 0,03 = 1,5$$

En réalité, l'acidité de HSO_4^- n'est pas vraiment négligeable, mais si on la prend en compte, le pH sera encore plus bas. On peut affirmer que le pH sera légèrement inférieur à 1,5 :

Il n'y a donc aucun risque de précipitation des hydroxydes de fer.

d) On dose les ions Fe^{2+} et Co^{2+} par Ce^{4+} . Il y a donc deux réactions de dosage possibles :



$K_1 \gg 1$: la réaction (RD1) est donc quasi-totale. Par contre, $K_2 \ll 1$: (RD2) ne se produit quasiment pas.

L'ion dosé est donc l'ion Fe^{2+} .

e) On utilise la courbe $e1 = f(V)$. Tant qu'il reste des ions Fe^{2+} , ils sont progressivement transformés en ions Fe^{3+} lorsqu'on verse le titrant. Quand les ions Fe^{2+} sont épuisés, on observe un saut de potentiel. Celui-ci se produit pour $V_E = 7,0$ mL. On a alors apporté les réactifs de la RD1 dans les proportions stœchiométriques, soit $cV_E = C_{\text{Fe}}V_0$ (attention, on demande la concentration C_{Fe} dans la solution S_0 , dont on a prélevé un volume $V_0 = 20,0$ mL.). Donc :

$$C_{\text{Fe}} = \frac{cV_E}{V_0} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

f) On pourrait prendre un point quelconque avant le saut et un autre quelconque après le saut et faire le bilan de matière de RD1 pour déterminer les concentrations en ces deux points arbitraires, mais il est beaucoup plus judicieux de se placer :

- à la demi-équivalence : $V = \frac{V_E}{2} = 3,5$ mL ; en effet, le bilan de matière montre qu'on a transformé en ce point la moitié de Fe^{2+} en Fe^{3+} , donc à l'équilibre, $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$.

Par conséquent : $E_{\text{Pt}} = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \cdot \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$

On lit sur la courbe : $e1 = 0,430 \text{ V} = E_{\text{Pt}} - E_{\text{ECS}} = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - 0,245 \text{ V}$ et on en déduit :

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = (0,430 + 0,245) \text{ V} = 0,67(5) \text{ V}$$

...ce qui est tout à fait conforme à la donnée fournie.

- à la double équivalence : $V = 2V_E = 14,0$ mL ; en ce point, le bilan de matière montre que $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Ce}^{3+}]$ puisqu'entre $V = 0$ et $V = V_E$ tous les Ce^{4+} versés ont été transformés en Ce^{3+} et qu'entre $V = V_E$ et $V = 2V_E$ les Ce^{4+} ne sont plus consommés.

Par conséquent : $E_{\text{Pt}} = E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + 0,06 \cdot \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})$

On lit sur la courbe : $e1 = 1,110 \text{ V} = E_{\text{Pt}} - E_{\text{ECS}} = E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) - 0,245 \text{ V}$ et on en déduit :

$$E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = (1,110 + 0,245) \text{ V} = 1,35(5) \text{ V}$$

Ce résultat est inférieur à la valeur fournie d'un dixième de volt, ce qui est supérieur à une simple erreur expérimentale (la raison de l'écart est que l'ion Ce^{4+} n'est pas stable dans l'eau car il tend à l'oxyder lentement ; le potentiel pris est appelé potentiel mixte - voir cinétique de l'oxydoréduction en deuxième année).

2) Étude du deuxième dosage

a) Étude préliminaire

i) La réaction qui a lieu est la complexation ; elle est quasi-totale étant donnée la valeur élevée de $\beta_1 = 10^{21,2}$, on la considère donc comme totale pour déterminer la concentration des espèces majoritaires :

	Fe^{2+}	+	3ophen	\rightleftharpoons	$[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{2+}$	
apporté	0,0010		0,0040		0	
bilan si totale	0		0,0010		0,0010	(concentrations en mol·L ⁻¹)
équilibre	ϵ		$\approx 0,0010$		$\approx 0,0010$	

Les espèces majoritaires sont le reste de ligand et le complexe, de concentrations :

$$\begin{aligned} [\text{ophen}] &= 0,0010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{2+} &= 0,0010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

On calcule ϵ en écrivant :

$$\beta_1 = 10^{21,2} = \frac{0,001}{\epsilon(0,001)^3}$$

On trouve :

$$[\text{Fe}^{2+}] = \epsilon = \frac{0,001}{\beta(0,001)^3} = 6,3 \cdot 10^{-16} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

ϵ est bien négligeable devant 0,0010 mol·L⁻¹ : le résultat est valide.

Pour trouver le pH limite de précipitation de Fe(OH)₂, on procède comme au 1b) en écrivant que $P = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{HO}^-]^2$ doit atteindre $K_{s1} = 10^{-15,2}$, ce qui donne :

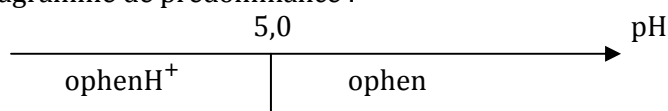
$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \log(3,9 \cdot 10^{-7}) - \frac{1}{2} \text{p}K_{s1} = 14,0$$

En complexant les ions Fe²⁺, l'ophen a fait tellement diminuer leur concentration qu'il faudrait dépasser un pH de 14,0 pour qu'ils précipitent avec HO⁻ ! Or la valeur pH = 14,0 n'est jamais vraiment atteinte en solution aqueuse. Il n'y a donc aucun risque de précipitation de Fe(OH)₂.

ii) Chaque atome d'azote de l'orthophénantroline possède un doublet libre, ce qui rend cette molécule basique, au sens de Lewis (d'où ses propriétés complexantes) et au sens de Brønsted (base conjuguée dans le couple ophen⁺/ophen).

b) Pour un pH voisin de 5 ou inférieur, l'orthophénantroline se protonnerait, selon : ophen + H⁺ ⇌ ophenH⁺ puisque son pK_a est de 5,0.

Diagramme de prédominance :



Une fois protonnée, ophen ne pourrait plus jouer son rôle de ligand. Il ne faut donc pas acidifier la solution.

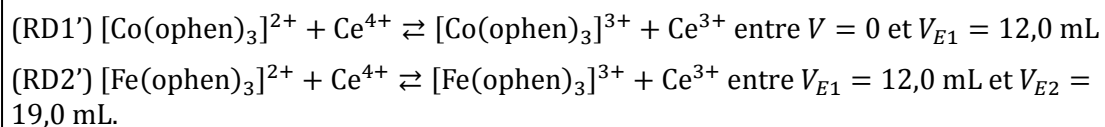
Mais alors aura-t-on des précipités ?

La question a) préliminaire a montré que les ions du fer se complexant quasi totalement, les risques de précipitation étaient amoindris. On n'a donc pas besoin d'être en milieu acide pour éviter la précipitation des hydroxydes de fer (cela mériterait une étude plus approfondie pour le cas de Fe³⁺ mais ce n'est visiblement pas l'esprit de la question).

c) Les ions sont complexés. On dose donc [Co(ophen)₃]²⁺ et [Fe(ophen)₃]²⁺. Comme on observe cette fois deux sauts, on en déduit que les deux types d'ions vont cette fois être dosés.

La quantité de solution S₀ prélevée est la même que dans le premier dosage. Il faudra donc toujours ajouter 7,0 mL de titrant pour doser le fer (II) (cette fois sous forme [Fe(ophen)₃]²⁺). Or le premier saut se produit pour V_{E1} = 12,0 mL et le second pour V_{E2} = 19,0 mL. On remarque que V_{E2} - V_{E1} = 7,0 mL, cela signifie que les ions fer (II) sont dosés entre 12 et 19 mL. On en déduit que de 0 à 12 mL, ce sont les ions cobalt (II) (complexés) qui sont dosés...

Finalement :



d) La complexation a fortement modifié les potentiels standard des couples cobalt (III) / cobalt (II) et fer (III) / fer (II). Ceux-ci sont visiblement devenus inférieurs à $E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})$, ce qui a rendu les deux réactions de dosage possibles.

On le vérifie en calculant les nouveaux potentiels standard, en se plaçant à nouveau judicieusement à chacune des demi-équivalences :

- à la première demi-équivalence : $V = \frac{V_{E1}}{2} = 6,0$ mL, $[\text{Co}(\text{ophen})_3]^{2+} = [\text{Co}(\text{ophen})_3]^{3+}$, on lit : $e2 = 0,180$ V = $E^0([\text{Co}(\text{ophen})_3]^{3+}/[\text{Co}(\text{ophen})_3]^{2+}) - E_{ECS}$; donc :

$E^0([\text{Co}(\text{ophen})_3]^{3+}/[\text{Co}(\text{ophen})_3]^{2+}) = (0,180 + 0,245) \text{ V} = 0,42(5) \text{ V}$

- à la deuxième demi-équivalence : $V = \frac{V_{E1}+V_{E2}}{2} = 15,5$ mL, $[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{2+} = [\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{3+}$, on lit : $e2 = 0,910$ V = $E^0([\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{2+}) - E_{ECS}$; donc :

$E^0([\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{ophen})_3]^{2+}) = (0,910 + 0,245) \text{ V} = 1,15(5) \text{ V}$

On peut alors calculer les constantes d'équilibres :

$$(RD1') K'_1 = 10^{\frac{1}{0,06}(1,44-0,425)} = 8 \cdot 10^{16}$$

$$(RD2') K'_2 = 10^{\frac{1}{0,06}(1,44-1,155)} = 6 \cdot 10^4$$

K'_1 et $K'_2 \gg 1$: Les deux réactions de dosages sont bien possibles. Le dosage du cobalt est très nettement favorisé et a lieu en premier, ce qu'on avait établi à la question précédente.

e) On exprime l'équivalence de (RD1') : $cV_{E1} = C_{\text{Co}}V_0$, soit :

$C_{\text{Co}} = \frac{cV_{E1}}{V_0} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

f) On constate que la complexation a lieu avec la même stœchiométrie avec les deux ions du cobalt.

Or $E^0([\text{Co}(\text{ophen})_3]^{3+}/[\text{Co}(\text{ophen})_3]^{2+}) < E^0(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+})$, ce qui signifie que le pouvoir oxydant du cobalt (III) diminue beaucoup plus que le pouvoir réducteur de Co (II).

<p>On en déduit que le complexe $[\text{Co}(\text{ophen})_3]^{3+}$ est beaucoup plus stable que le complexe $[\text{Co}(\text{ophen})_3]^{2+}$.</p>

Vérification numérique :

Soit β'_1 la constante de formation globale de $[\text{Co}(\text{ophen})_3]^{2+}$ et β'_2 celle de $[\text{Co}(\text{ophen})_3]^{3+}$:

$$\beta'_1 = \frac{[\text{Co}(\text{ophen})_3]^{2+}}{[\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{ophen}]^3} \text{ et } \beta'_2 = \frac{[\text{Co}(\text{ophen})_3]^{3+}}{[\text{Co}^{3+}] \cdot [\text{ophen}]^3}$$

L'unicité du potentiel permet d'écrire :

$$0,425 + 0,06 \log \frac{[\text{Co}(\text{ophen})_3]^{3+}}{[\text{Co}(\text{ophen})_3]^{2+}} = 1,84 + 0,06 \log \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]}$$

Donc :

$$\frac{\beta'_1}{\beta'_2} = 10^{\frac{1}{0,06}(0,425-1,84)} = 3 \cdot 10^{-24}$$

ce qui illustre numériquement que le complexe $[\text{Co}(\text{ophen})_3]^{2+}$ est beaucoup moins stable que $[\text{Co}(\text{ophen})_3]^{3+}$.