

LC21 : Dosages suivis par potentiométrie

Damien RIOU

16 décembre 2014

Niveau

PCSI (en fin d'année)

Prérequis

- Equilibres acide-base
- Equilibre redox
- Précipitation
- Conductivité des solutions
- Complexométrie

Objectifs

- Etudier la potentiométrie au travers de trois dosages
- Calculer les concentrations et les titres des solutions dosées
- Déterminer les constantes des couples redox et des réactions en jeu
- Conduire une simulation sur un exemple simple
- Appréhender les limites des dosages potentiométriques

Plan

Introduction

Les dosages potentiométriques ont une grande importance dans notre vie de tous les jours, car sans que nous nous en apercevions, la composition de bien des produits que nous consommons a été contrôlée par un dosage de ce type. Le contrôle qualité est bien souvent réalisé par un dosage, qu'il soit effectué par une machine ou par un opérateur, le principe reste le même.

Au travers de ce cours, je vous propose d'étudier les dosages potentiométriques au travers de trois exemples qui reprennent la majeure partie des cas possibles. Je vous présenterai pour finir un exemple où le dosage potentiométrique est mis en défaut pour vous montrer qu'il faut choisir avec soin le type de dosage choisi sous peine d'avoir des résultats erronés.

A Dosage direct des ions chlorures

A.1 Le sérum physiologique, une composition proche du sang

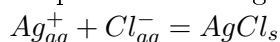
Le sérum physiologique présente une composition proche du sang ; sa composition doit donc parfaitement maîtrisée. C'est d'autant plus vrai que ce genre de produit sert de support aux médicaments injectés par perfusion.

Tout sérum physiologique possède une concentration massique de 0,9 % en chlorure de sodium, à savoir, 9 g/L.

A.2 Mode opératoire

L'étudiant devra ici mettre en place un dosage direct par les ions argent I, après s'être rappelé que les ions chlorure mis en présence d'ions argent forment rapidement un précipité stable.

L'équation du dosage est donc :



Nous allons donc faire ce dosage direct, avec une concentration molaire en ions argent de 0,1 mol/L et une prise d'essai en sérum physiologique pur de 10 mL. Nous ajouterons 90 mL d'eau distillée pris à la burette graduée pour faire tremper les électrodes.

Les électrodes sont choisies de manière à pouvoir mesurer une différence de potentiel. L'électrode de référence sera une ECS (électrode au calomel saturé), surmontée d'une garde à nitrate de potassium pour prévenir toute précipitation des ions chlorure dans l'électrode ; ce qui la détruirait. L'électrode de travail est une électrode dite de première espèce, à savoir une électrode faite d'argent massif. Son intérêt est de donner un potentiel fonction de la concentration des ions argent I.

A.3 Exploitation des résultats

A.3.1 Concentration en ions chlorures

La concentration molaire des ions chlorure est calculée :

$$C_{Ag^+} V_{eq} = C_{Cl^-} V_{Cl^-}$$

$$C_{Cl^-} = 0,152 \text{ mol/L}$$

Nous pouvons en déduire une concentration massique :

$$C_{Cl^-}^{massique} = 8,89 \pm 0,06 \text{ g/L}$$

C'est à 1% près la concentration massique indiquée sur le contenant du sérum.

A.3.2 Description théorique de la courbe de dosage

Nous pouvons distinguer trois différentes zones dans le dosage. La première est la zone pré-équivalence, la seconde correspond à l'équivalence et la dernière est la zone post-équivalence. (cf. transparent)

A.3.3 Potentiel standard du couple Ag^+ / Ag et produit de solubilité d'AgCl

Des expressions des potentiels permet de retrouver le potentiel standard du couple ici considéré. Pour cela, on peut calculer pour plusieurs V et E connus le potentiel standard du couple.

$$\text{On trouve donc en moyenne : } E_{Ag^+/Ag}^0 = 0,84V$$

$$\text{Ceci est à comparer avec la grandeur théorique : } E_{Ag^+/Ag}^{0, théorique} = 0,8V$$

Nous avons donc ici environ 5% d'erreur.

De même, nous pouvons calculer le produit de solubilité d'AgCl, en posant pour de nombreux volumes l'équation :

$$\Delta E = E^{III} - E^I$$

$$\text{Nous en déduisons le pKs : } pKs = 10,3$$

$$\text{Nous avons : } pKs^{théorique} = 9,75$$

L'incertitude est là aussi d'environ 5%.

A.3.4 Simulation de la courbe de dosage et comparaison à l'expérience

Grâce aux équations établies dans les étapes précédentes, nous pouvons faire une simulation du dosage. Il y a un bon accord entre la théorie et l'expérience.

B Dosage des ions fer II par les ions cérium IV

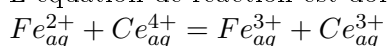
B.1 Contrôle de la teneur en fer II d'un antimousse de jardin

Un antimousse de jardin peut avoir différents principes actifs, nous nous intéressons ici à un antimousse fait à base d'ions fer II. Nous avons un solide qui est composé à 42% massique de sulfate de fer supposé hepta-hydraté.

B.2 Mode opératoire

Pour passer d'un solide contenant une fraction du composé que l'on veut analyser à une solution aqueuse propre, nous devons dissoudre 0,2 g de produit dans 100 mL d'acide sulfurique à 1 mol/L pour éviter toute hydrolyse des ions fer II. Le produit obtenu est filtré pour ensuite être dosé par une solution d'ions cérium IV à 0,05 mol/L.

L'équation de réaction est donc :



L'électrode de référence va être ici une ECS comme dans le cas précédent. L'électrode de travail sera une électrode de troisième espèce, une électrode de platine, qui peut mesurer le potentiel d'un couple dont l'oxydant et le réducteur sont en solution.

B.3 Exploitation des résultats

B.3.1 Pourcentage de fer II dans le solide

Nous avons : $m_{Fe^{2+}} = n_{Fe} M_{Fe} = C_{Ce^{4+}} V_{Ce^{4+}} M_{Fe} = 0,014 \pm 0,001g$

Ainsi, $m_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} = 0,070 \pm 0,007g$

Il y a donc 35% massique de sulfate de fer hepta-hydraté dans le solide. Ce n'est donc pas tout à fait la concentration attendue ; mais ceci peut être expliqué par les approximations de la manipulation et les aléas que peut avoir le fabricant dans son processus de fabrication du produit.

B.3.2 Potentiels mixtes à l'électrode

Les potentiels à l'électrode ne sont pas ceux attendus, de part la complexation des ions fer dans la première partie du dosage, puis par la présence d'un potentiel mixte existant à la fin de la courbe sur sa partie haute. (cf. transparent)

C Dosage pH-métrique d'une solution commerciale

C.1 Dosage d'une solution basique complexe, le Destop

Dans cette partie, nous allons doser du Destop liquide. Le contenant indique qu'il est à base de soude concentrée (20%), mais l'odeur ammoniacale qui s'en dégage trahit la présence de la base faible.

C.2 Mode opératoire

Nous devons donc doser un mélange basique, à savoir une prise d'essai de 0,2 g de Destop liquide qui seront dilués dans environ 100 mL d'eau pour assurer une bonne prise de mesure par les électrodes. La solution titrante sera donc de l'acide chlorhydrique à 0,1 mol/L.

Les électrodes que nous prendrons ici se résument à une seule électrode : une électrode combinée. Cette électrode contient une électrode de verre, sensible aux ions hydronium. Le potentiel mesuré est ici une différence de potentiel autour de la membrane qui s'établit entre la solution à l'intérieur et celle à l'extérieur de l'électrode. Elle contient aussi une électrode de référence, c'est habituellement une électrode

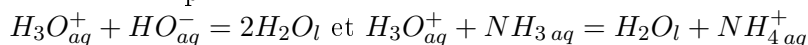
construite autour du solide AgCl. La mesure pH-métrique correspond donc à une mesure de différence de potentiel :

$$e = E_{\text{verre}} - E_{\text{référence}} = a + b \cdot \text{pH}$$

L'étape de l'étalonnage du pH-mètre correspond à la détermination de ces paramètres a et b.

Afin de récupérer le maximum de données au cours de ce dosage, nous assurerons aussi un suivi conductimétrique avec une cellule conductimétrique.

Les réactions possibles en solution sont :



C.3 Exploitation des résultats

C.3.1 Comparaison du dosage pH-métrique et du dosage conductimétrique

En premier lieu, notons qu'il convient d'étudier la conductivité corrigée en fonction du volume versé en lieu et place de la conductivité mesurée, cela afin de s'affranchir des effets de dilution. La courbe obtenue nous montre deux ruptures de pentes reflétant deux équivalences. Le premier dosage est celui de la soude, le second est celui de l'ammoniac. Nous avons donc :

$$V_{eq}^1 = 9,5\text{mL} \text{ et } V_{eq}^2 = 10,6\text{mL}$$

$$m_{NH_3} = 0,0187\text{g} \text{ et } m_{HO^-} = 0,38\text{g}$$

$$\%_{NH_3} = 0,935\% \text{ et } \%_{NaOH} = 19 \pm 2\%$$

La concentration de soude indiquée est très proche de celle obtenue par dosage.

Le dosage pH-métrique indique lui une seule équivalence à 10,6 mL.

C.3.2 Limites du dosage potentiométrique

Nous pouvons donc voir que le dosage pH-métrique donne moins d'informations que le dosage conductimétrique. Pour effectuer un dosage avec des sauts bien résolus en pH-métrie, il faut que la différence de pKa soit supérieure à 4.

Ici, cette différence est réduite à 2,2, ceci implique que nous ne pouvons que doser la basicité totale de la solution et non pas avoir le maximum d'information ici donné par le dosage conductimétrique.

Conclusion

Durant cette leçon, nous avons pu voir différents dosages potentiométriques utilisant les électrodes les plus courantes. Nous avons pu mettre en perspectives les limites des dosages potentiométriques. Il faut donc étudier avec soin le système à doser avant de sélectionner une méthode de dosage.

Bibliographie

- [1] L'oxydoréduction, J. Sarrazin et M. Verdagner, Ellipses
- [2] Chimie PCSI, P. Gréacias et S. Rédoglia, Tec&Doc, Lavoisier
- [3] Des expériences de la famille Red-Ox, D. Cachau-Herreillat et M. Laffitte, De Boeck
- [4] Des expériences de la famille Acide-Base, D. Cachau-Herreillat et M. Laffitte, De Boeck
- [5] Montages de chimie inorganique et générale, F. Brénon-Audat, Dunod
- [6] La chimie expérimentale, J-F. Le Maréchal, Dunod