

LC21 : Dosages potentiométriques

Damien RIOU

2 décembre 2015

Niveau

MP

Prérequis

- Oxydoréduction
 - Équilibres
 - Équation de Nernst
 - Thermochimie et cinétique électrochimique
- Complexation
- Précipitation

Objectifs

- Étudier la potentiométrie au travers de deux dosages
- Calculer les concentrations et les titres des solutions dosées
- Déterminer les potentiels standards des couples redox et les constantes des réactions en jeu
- Conduire une simulation sur un exemple simple

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 deux exemples qui reprennent deux cas possibles : l'un où nous avons une véritable réaction d'oxydoréduction comme équation de dosage et un second où nous utilisons la potentiométrie seulement pour sonder le système

A Dosage des ions fer II par les ions cérium IV

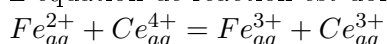
A.1 Contrôle de la teneur en fer II d'un antimousse de jardin

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.

A.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 0,5 g de produit dans 100 mL d'acide sulfurique à 1 mol/L pour éviter toute hydrolyse des ions fer II comme le montre le diagramme potentiel-pH du fer avec l'eau. Le produit obtenu est filtré pour ensuite être dosé par une solution d'ions cérium IV à 0,01 mol/L.

L'équation de réaction est donc :



L'électrode de référence va être ici une ECS (électrode au calomel saturé). C'est un électrode de deuxième espèce qui présente l'avantage d'avoir un potentiel constant, elle sert donc de référence dans notre montage. 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 ce qui est le cas ici.

A.3 Exploitation des résultats

A.3.1 Pourcentage de fer II dans le solide

Nous avons : $m_{FeSO_4,7H_2O} = n_{Fe}M_{Fe} = C_{Ce^{4+}}V_{Ce^{4+}}M_{Fe} = 0,040 \pm 0,004g$

Il y a donc $40 \pm 4\%$ massique de sulfate de fer hepta-hydraté dans le solide. Ce résultat est très proche du résultat donné par le fabricant du produit ; il satisfait donc les informations données sur l'emballage.

A.3.2 Potentiels mixtes à l'électrode

Les potentiels à l'électrode ne sont pas ceux attendus. En effet, la complexation des ions fer dans la première partie du dosage modifie le potentiel standard du couple et nous avons la présence d'un potentiel mixte existant sur la partie post-équivalence du dosage entre les ions cérium et le couple de l'eau.

B Dosage direct des ions chlorures

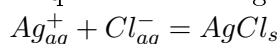
B.1 Le sérum physiologique, une composition proche du sang

Le sérum physiologique présente une composition proche du sang. Considérant qu'il sert de vecteurs aux médicaments dans les hôpitaux, sa composition doit parfaitement maîtrisée. Tout sérum physiologique possède une concentration massique de 0,9 % en chlorure de sodium, à savoir, 9 g/L.

B.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.

B.3 Exploitation des résultats

B.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.

B.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)

B.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%.

B.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.

Conclusion

Durant cette leçon, nous avons pu voir différents dosages potentiométriques utilisant les électrodes les plus courantes.

Cependant, cette technique présente quelques limitations. En effet, dans le cas d'une solution avec des espèces redox multiples, il faut que les potentiels de Nernst soit suffisamment écartés si on veut doser les espèces unes-à-unes. 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. Verdaguer, Ellipses
- [2] Chimie PCSI, P. Grécias et S. Rédoglia, Tec&Doc, Lavoisier
- [3] Des expériences de la famille Red-Ox, D. Cachau-Herreillat et M. Laffitte, De Boeck