

TP C2 :

Courbe(s) intensité-potentiel i(V) du Fer

Dosages ampérométriques

Dans un premier temps, nous utiliserons un montage « à trois électrodes » pour tracer des courbes intensité-potentiel concernant les oxydo-réductions du fer dans une solution équimolaire (Fe^{2+} - Fe^{3+}) en solution acide sulfurique concentrée. Nous travaillerons pour chaque courbe à un pH fixé par ajout de soude ou d'acide sulfurique concentré ($1 < \text{pH} < 4$).

Dans un deuxième temps, nous travaillerons à potentiel redox et pH fixés en réalisant deux dosages ampérométriques différents des ions Fe^{2+} par des ions Ce^{4+} .

Travail préparatoire : repères théoriques graphiques et numériques

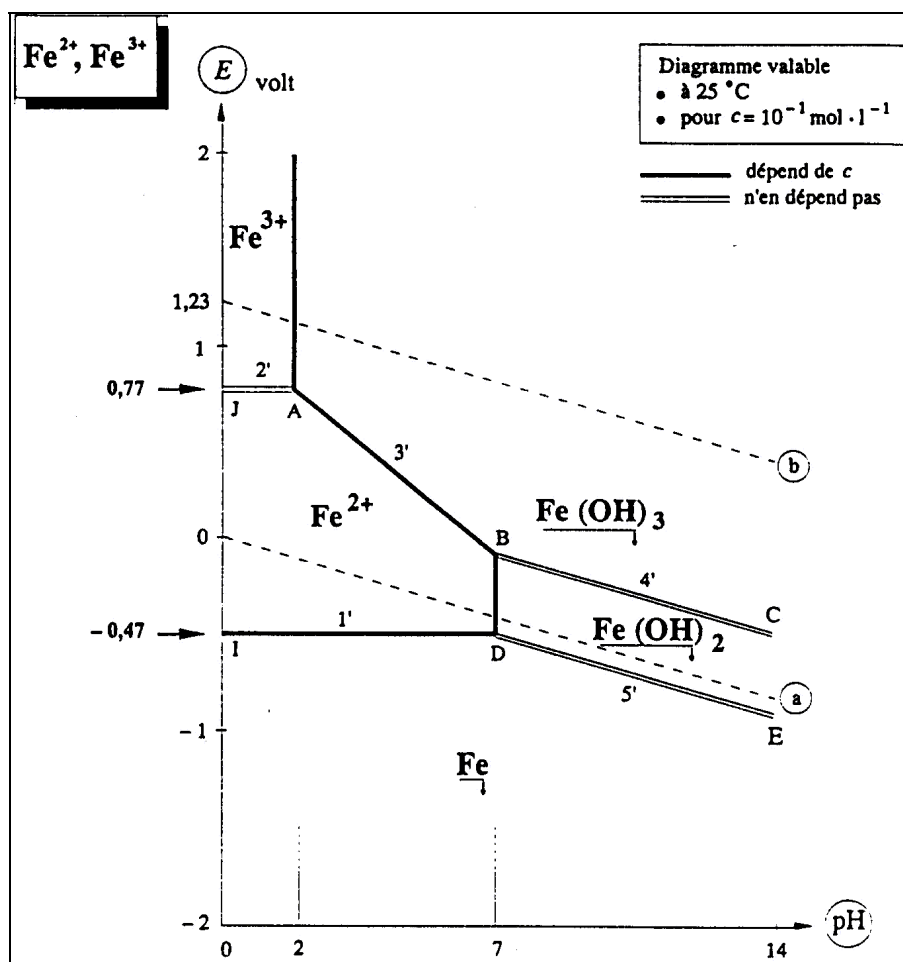
Nous mélangerons 50 ml de sulfate de Fer (II) $2 \cdot 10^{-2}$ M (en milieu sulfurique à $\text{pH} < 2$) avec 50 ml de sulfate de Fer (III) $2 \cdot 10^{-2}$ M (en milieu sulfurique à $\text{pH} < 2$).

Les trois électrodes du montage potentiostatique seront respectivement :

- Electrode de travail (ou « indicatrice ») : Platine poli
- Electrode de référence : Calomel saturé en KCl (ECS)
- Electrode auxiliaire (ou Contre-électrode) : Graphite

Aux alentours de 20°C , le potentiel de l'ECS est de $+0,244\text{V}$ relativement à l'Électrode Normale à Hydrogène. Le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est de $+0,68\text{V}$ en milieu sulfurique molaire et ce couple est rapide sur électrode de platine. Les surtensions des couples de l'eau sur platine sont environ de $-0,1\text{V}$ pour la surtension cathodique du couple H^+/H_2 et la surtension anodique de $+0,5\text{V}$ pour le couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Le diagramme de POURBAIX ($E(\text{pH})$) du Fer avec une concentration de tracé en espèces dissoutes de $0,1\text{M}$ est fourni dans votre cours et reproduit ci-dessous :



1- Replacez la « frontière » $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en milieu sulfurique 1M.

2- Etant donné notre concentration de départ en ions ferreux, décalez correctement la frontière $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe(s)}$

Le fer métallique est-il présent en solution au départ ? Quelle serait son origine ?

Quelle donnée nous manque pour envisager son apparition ?

Cette concentration de Fe^{2+} va-t-elle rester constante pendant nos tracés de courbes intensité-potentiel ?

Cette frontière a-t-elle une ordonnée maximale lors de notre tracé de courbe intensité potentiel ?

Cette frontière a-t-elle une ordonnée minimale ?

3- Le précipité d'hydroxyde de Fer (III) a un $\text{pKs}=38$. La limite verticale correspondante semble avoir été tracée à $\text{pH}=2$. Combien obtiendrait-on avec $c=0,1\text{M}$ et avec $c=0,01\text{M}$

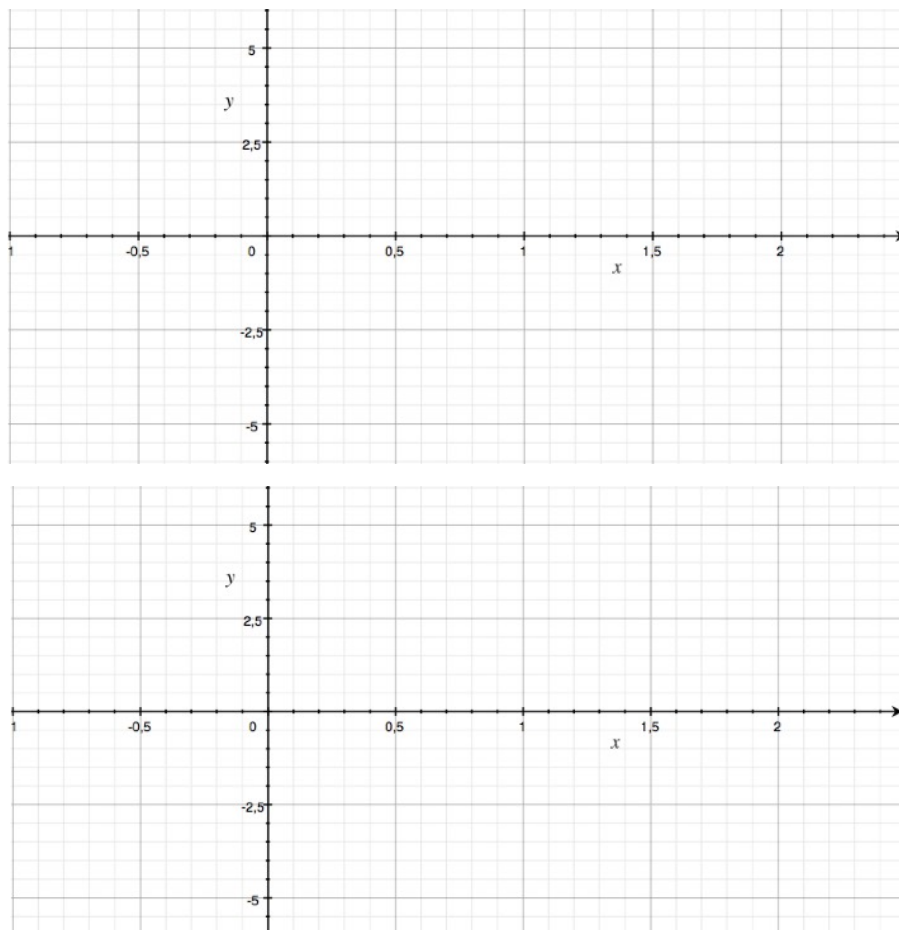
4- La pente de la frontière $\text{Fe(OH)}_3/\text{Fe}^{2+}$ dépend-elle de la concentration en Fe^{2+} ? Tracez alors cette frontière entre $\text{pH}=2$ et $\text{pH}=7$

5- Les limites « thermodynamiques » de la zone de stabilité de l'eau sont représentées en pointillés (a) et (b).

Prenez en compte les surtensions des couples de l'eau sur électrode de platine pour présenter une zone d'électroactivité des entités dans notre solution. Dessinez alors des segments repérant la zone de variation du potentiel de l'électrode de platine (à $\text{pH}=1,5$ à $\text{pH}=3$ et à $\text{pH}=4$). Quel phénomène est attendu au delà de $\text{H}=2$? Quelle conséquence sur l'intensité de courant mesurée ?

[Les limites des segments de potentiel envisagés correspondent aux potentiels relatifs à l'ENH (électrode normale à hydrogène). Sachant que l'on mesurera un potentiel de l'électrode de platine relativement à une électrode au calomel saturé, donnez ces nouvelles limites du potentiel mesurées pendant l'expérience ainsi que les valeurs de potentiels où des évolutions caractéristiques d'intensité sont attendues]

6- Dessinez ci-dessous l'allure des courbes intensité-potentiel attendues à pH inférieur et voisin de 2 puis à pH 3 ou 4. ($x=V_{\text{mes}}/ECS$) en volts et $y=i$ (en mA))



7- Pendant nos expériences, les concentrations d'ions ferreux et ferriques varient ! En prenant une intensité typique de 2mA pendant 3 minutes d'expérience, évaluer la variation relative des quantités en solution. Conclure.

8- Dans un deuxième temps, vous doserez les ions Fe^{2+} par des ions Ce^{4+} .

Le potentiel standard du couple $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ est de 1,74V en milieu acide.

Donnez la constante d'équilibre de la réaction de dosage.

Le **dosage « habituel »** est envisagé à intensité nulle.

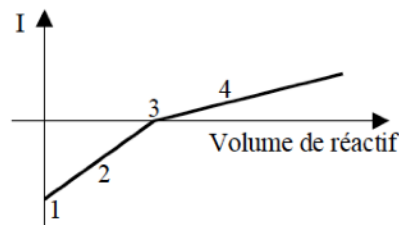
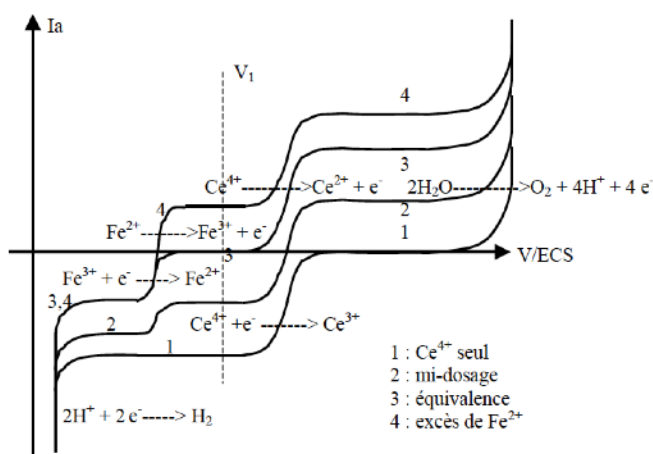
Quels sont les potentiels attendus pour l'électrode de platine :

- au début ($v=0$) (attention : le mélange Fe^{2+} - Fe^{3+} est initialement équimolaire)
- au volume v_{eq} versé à l'équivalence
- au volume $2v_{\text{eq}}$

(Vous donnerez également les potentiels relatifs à l'ECS)

9- Nous ne réaliserons pas ce dosage POTENTIOMETRIQUE mais un dosage AMPEROMETRIQUE : c'est à dire que l'on fixe le potentiel d'électrode et **on mesure au contraire l'évolution de l'intensité du courant** entre l'électrode de travail de platine (indicateur) et l'électrode auxiliaire (graphite) au cours du dosage. **[Montage à une**

électrode indicatrice] A un potentiel V_1 choisi fixe, l'évolution des intensités de saturation accompagne les variations de concentration de l'espèce à diffusion limitante.



Courbe de dosage d'une solution d'ions ceriques par les ions ferreux ($\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$).

Justifiez l'allure ci-dessus attendue pour la courbe d'intensité en fonction du volume de réactif versé.

Ces droites font penser aux dosages par conductimétrie. Quel phénomène est responsable de la proportionnalité entre le courant mesuré par une cellule conductimétrique et la ddp appliquée ? Quels sont les caractéristiques des entités chimiques responsables de la conductance d'une cellule ? En solution aqueuse, quelles sont les espèces de forte conductivité molaire ?

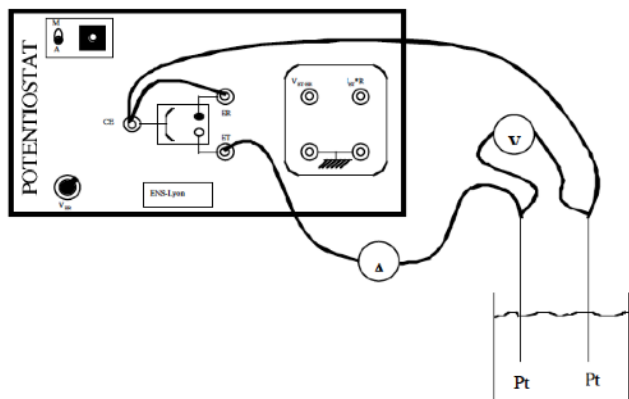
Dans notre expérience (en milieu très acide), la limitation du courant est-elle de même origine qu'en conductimétrie ? Quel type de coefficient caractérise l'influence de la concentration d'une espèce sur l'intensité mesurée ?

10- On réalisera dans un dernier temps **un montage « à deux électrodes indicatrices »** (ci-dessous).

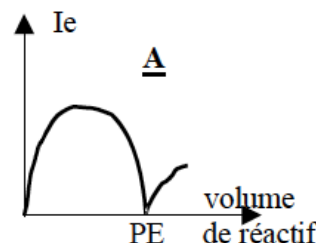
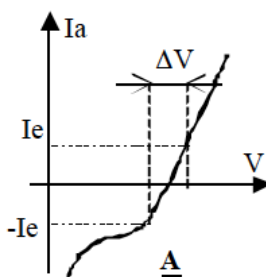
Quelle grandeur électrique fixe-t-on cette fois ? Le potentiel d'une électrode de platine est il fixé ?

(L'allure de la courbe d'intensité fonction du volume de cérium (IV) versé est donné à côté).

Que pensez-vous de la précision de ce dosage ampérométrique relativement au précédent (montage à 3 électrodes avec une seule indicatrice) ?



Pour un système rapide, le courant s'annule quand l'un des constituants du système redox disparaît. C'est le principe de la méthode du « dead-stop end-point ».



Manipulations

I- Vous disposez donc d'un flacon de 100 ml de sulfate de Fer (II) $2 \cdot 10^{-2}$ M (en milieu sulfurique à $\text{pH} < 2$) et un second contenant 100 ml de sulfate de Fer (III) $2 \cdot 10^{-2}$ M (en milieu sulfurique à $\text{pH} < 2$).

Prélevez-en 50 ml de chaque et mélangez les dans un bécher.

Quelle est la concentration des ions ferreux et ferriques ?

Quelle est la quantité de matière de chacun ?

Vérifiez que le pH-mètre est déjà correctement étalonné avec la solution tampon disponible ($\text{pH} 4$)

Vérifiez que le pH du mélange est inférieur à 2 (entre 1,5 et 2).

L'électrode double de verre du pHmètre trempera en permanence dans votre mélange pour s'assurer de la constance du pH pendant les expériences de tracés des courbes intensité-potentiel.

Vous utiliserez la soude concentrée ou l'acide sulfurique concentré pour modifier le pH de tracé.



-Courbe intensité-potentiel à $\text{pH} < 2$

Vous branchez les trois électrodes que vous trempez convenablement dans la solution.

Lorsque vous ne prenez pas de mesures, assurez-vous (avec le multimètre mesurant une image en tension de l'intensité du courant (1V pour 1 mA) passant par l'électrode de travail) d'avoir réglé le potentiomètre au potentiel d'équilibre (intensité nulle entre l'électrode de travail et la contre électrode de graphite)

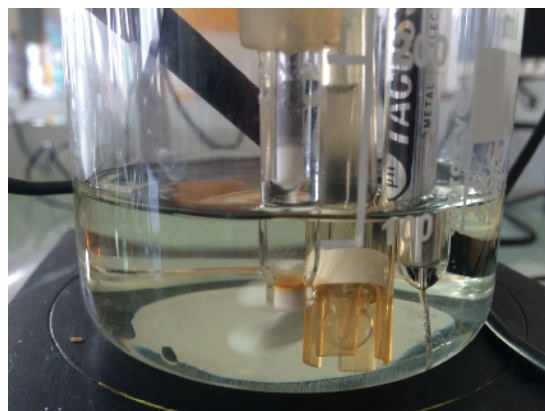
Vous garderez les multimètres branchés en permanence mais les deux tensions sont envoyées en EA_0 et EA_1 sur l'interface numérique Eurosmart™ pour un tracé en temps réel sous LatisPro™ pendant que vous balayez une zone de potentiel (et d'intensité) avec le potentiomètre.

Les entrées de l'interface n'acceptent que des tensions de -10V à 10V : les limites seront atteintes pour des courants de $\pm 10\text{mA}$ (ne prenez donc des couples de valeur que dans cette fenêtre).

Réalisez plusieurs fois le balayage (aller-retour) de potentiel d'électrode.

Observez les relaxations d'intensité.

Présentez les courbes en $i(\text{mA}) = f(V/(\text{ENH}))$ avant d'en sortir des impressions (à légender convenablement)



-Courbe intensité-potentiel à $\text{pH} = 3$ ou 4

Même manipulation. Observation du précipité. Tracé de la courbe intensité-potentiel. Commentez.

Avant de passer au dosage ampérométrique par le cérium, on ajoute progressivement de l'acide sulfurique molaire pour redescendre à un pH légèrement inférieur à 2.

II- Vous disposez d'un flacon de solution de Cérium (+IV) (concentration inconnue). Vous en remplissez votre burette de 25 ml. Le montage à trois électrodes est inchangé (montage ampérométrique à une électrode indicatrice). Vous réglez le potentiomètre pour fixer le potentiel d'électrode à 1,25 V (tension lue au voltmètre de 1V)

Vous ouvrez un tableur pour entrer au clavier les couples (volume versé - intensité du courant).

Vous verserez des ajouts de 0,5 ml et irez jusqu'à 12 ml environ

Vous imprimez le graphe, repérerez l'équivalence et estimerez la concentration initiale de Fe^{2+} avec une évaluation de l'incertitude.

III- Vous videz votre mélange réactionnel dans le bidon de récupération des produits chimiques. Vous utilisez alors les 50 ml restants des ions ferreux et ferriques pour repartir d'un mélange équimolaire. Vous modifiez le montage pour réaliser le montage « à deux électrodes indicatrices » (question 10 du travail préparatoire). On enlève l'électrode au calomel et on remplace l'électrode de graphite par une deuxième électrode de platine. Les entrées du potentiostat « électrode de référence » et « contreélectrode » sont court-circuitées. Vous fixez une différence de potentiel de 1V et vous procédez au dosage par le cérium en relevant les intensités fonction du volume versé dans un tableur. Imprimez la courbe et confirmez la concentration de la solution titrée de cérium.