

## Activité S2 C.4 : Dosage et oxydoréduction

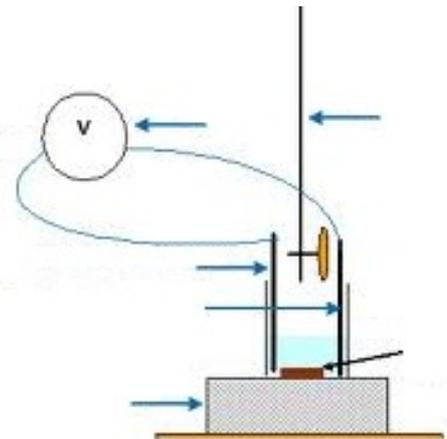
### activité S2 C.4.1. Dosage d'oxydoréduction

On désire suivre par potentiométrie l'évolution d'une solution d'ions étain (II)  $\text{Sn}^{2+}$  dans laquelle on ajoute progressivement des ions fer (III)  $\text{Fe}^{3+}$  en milieu très acide.

On donne :

$$E_1^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V} ; E_2^\circ = E^\circ(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = 0,14 \text{ V}.$$

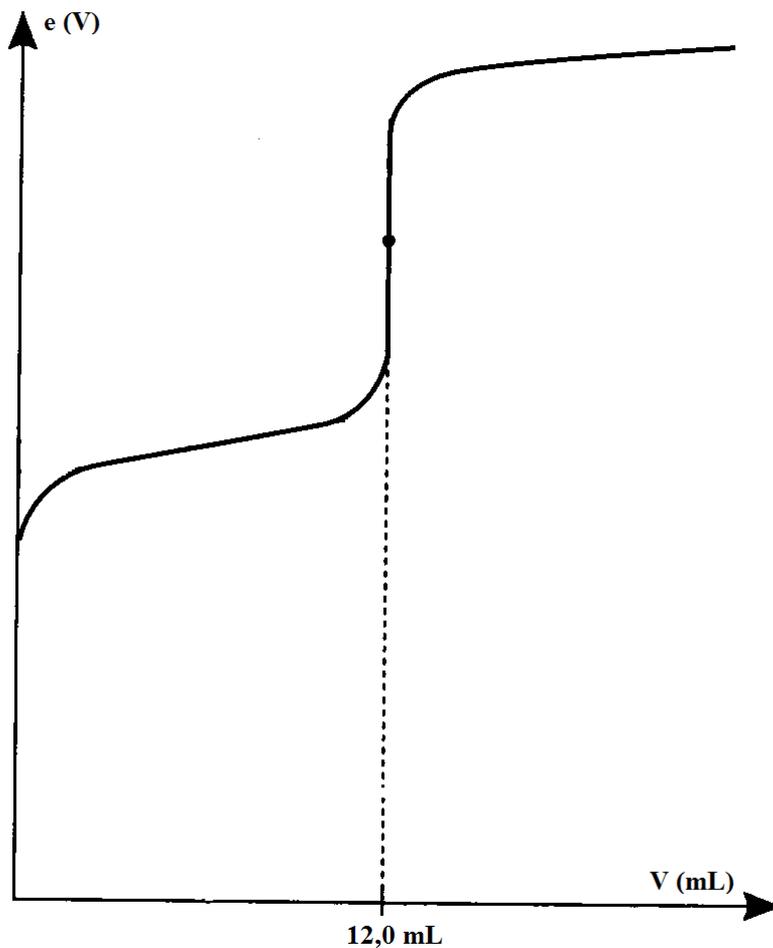
1°) Compléter le schéma du montage envisagé.  
Préciser la nature et le rôle des électrodes utilisées.



2°) À un volume  $V_0 = 20 \text{ mL}$  d'ions étain (II) à la concentration initiale  $C_0$ , on ajoute progressivement une solution des ions fer (III) à la concentration  $C_1 = 0,40 \text{ mol.L}^{-1}$ , soit  $V$  le volume versé.

a°) Déterminer le point équivalent théorique.

b°) L'allure  $E = f(V)$  est donnée ci-dessous, en déduire la concentration initiale  $C_0$ .



3°) Quelles doivent être les propriétés d'un indicateur redox pour réaliser un dosage colorimétrique.

## Suivi potentiométrique de la concentration des ions argent I

### Argentimétrie : présentation du dosage

Les ions argent (I)  $\text{Ag}^+$  sont souvent utilisés dans des réactions de dosage lorsqu'ils font une réaction quasi-totale avec l'espèce à doser ; une des méthodes pour déterminer l'équivalence de la réaction de dosage repose sur le suivi du potentiel d'une électrode d'argent immergée dans la solution, elle joue alors le rôle d'électrode de travail. On parle d'électrode spécifique.

L'exemple le plus courant est le dosage des ions chlorure (ou halogénures) présents dans une solution par une solution de nitrate d'argent contenue dans une burette.

Soit : – les conditions initiales,  $\text{Cl}^-$  ( $C_0, V_0$ ) et  $\text{Ag}^+$  ( $C_1, V$ ) ;

– la réaction de dosage :  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}_{(s)}$        $K^\circ = 10^{9,7}$  ;

– la relation à l'équivalence :  $C_0 V_0 = C_1 V_e$

### Montage potentiométrique

On utilise une électrode de mesure en argent et une électrode de référence au calomel saturée muni d'une allonge de verre remplie d'une solution concentrée de  $\text{KNO}_3$ , pour empêcher toute réaction entre les ions chlorure de l'électrode au calomel et les ions argent ajoutés lors du dosage.

La mesure de la différence de potentiel entre les deux électrodes par un millivoltmètre correctement branché donne la f.e.m. à courant nul, notée  $e$  :

$$e = E_{\text{Ag}} - E_{\text{CS}} = 0,56 + 0,06 \log [\text{Ag}^+]_{\text{eq}}$$

### activité S2 C.4.2. Argentimétrie

1°) Soit le couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}$ , exprimer le potentiel  $E_{\text{Ag}}$  d'une électrode d'argent en fonction de la concentration en ion argent (I).

On prendra :  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}_{(s)}) = 0,80 \text{ V}$  à 298 K et à  $\text{pH} = 0$ .

2°) Soit le couple  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2_{(s)}/\text{Hg}_{(l)}$ , exprimer le potentiel  $E_{\text{CS}}$  d'une électrode de platine au contact du mercure et pour une solution saturée en chlorure de potassium  $\text{KCl}$  à température ambiante.

Calculer la valeur de son potentiel supposé constant à 298 K.

On prendra :  $E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2_{(s)}/\text{Hg}_{(l)}) = 0,27 \text{ V}$  à 298 K et à  $\text{pH} = 0$  ;

la solubilité massique du chlorure de potassium :  $s_m(\text{KCl}) = 240 \text{ g.L}^{-1}$  à 298 K

la masse molaire :  $M(\text{KCl}) = 74,5 \text{ g.mol}^{-1}$ .

3°) Retrouver l'expression de la f.e.m.  $e = E_{\text{Ag}} - E_{\text{CS}}$ .

En déduire un mode opératoire pratique du dosage des ions halogénure par les ions argent (I).