

DOSAGE POTENTIOMÉTRIQUE D'UN CATION PAR L'EDTA (X PC 1999)

I Quelques généralités sur les courbes densité de courant-potentiel

Une électrode indicatrice inattaquable (par exemple de platine) plongée dans une solution contenant un couple Ox/Réd échangeant n faradays par mole, aux concentrations respectives $[Ox]$ et $[Réd]$ est intégrée à un montage à trois électrodes, qui permet l'enregistrement de la courbe intensité-potentiel. Son potentiel E est imposé par rapport à une électrode de référence et le courant qui la traverse est mesuré dans un circuit comportant une électrode auxiliaire. Le courant est conventionnellement pris comme positif si l'électrode indicatrice fonctionne en anode, comme négatif si elle fonctionne en cathode.

L'allure de la courbe expérimentale donnant la densité de courant j ($A.m^{-2}$) en fonction de E est représentée sur la figure 1.

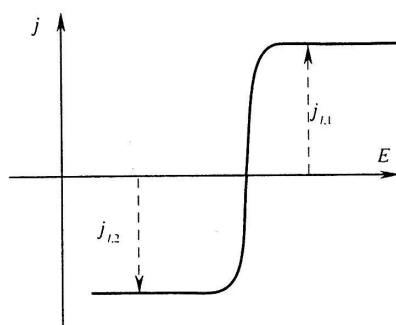


Figure 1

Remarque :

On rappelle que dans le cas du tracé de courbes intensité-potentiel à une électrode indicatrice, l'échange d'électrons n'affecte les concentrations des espèces en solution qu'au voisinage immédiat de l'électrode, de telle sorte que les concentrations restent identiques aux concentrations introduites en solution homogène. C'est à cette condition que les tracés peuvent être utilisés à des fins de prévision des phénomènes d'électrolyse, de corrosion ou encore dans ce qui suit pour le suivi d'une réaction de titrage.

1 - Quel intérêt pratique y-a-t-il à convertir l'intensité du courant mesuré en densité de courant j ?

2 - Pourquoi au regard de la courbe expérimentale le système rédox étudié peut-il être considéré comme rapide dans ces conditions opératoires ?

3 - A quels phénomènes physiques est reliée l'existence de deux paliers sur la courbe de la figure 1 ? Que peut-on dire de la concentration à l'interface électrode-solution de l'espèce responsable de la limitation du courant ?

4 - Quelle serait l'allure de la courbe $j = f(E)$ en présence de l'oxydant seul ? En présence du réducteur seul ?

5 - L'équation de la courbe $j = f(E)$ peut, dans le cas d'un système rapide, se mettre sous la forme :

$$j = \frac{[Réd] \exp((1-\alpha)n\phi) - [Ox] \exp(-\alpha n\phi)}{\frac{\exp((1-\alpha)n\phi)}{k_{Réd}} + \frac{\exp(-\alpha n\phi)}{k_{Ox}}} \quad \text{avec}$$

$$\phi = \frac{F}{RT} (E - E^\circ)$$

E est le potentiel d'électrode traversée par la densité de courant algébrique j ; E° est le potentiel standard du couple Ox/Réd qui échange n électrons ; α est un coefficient dit de transfert ; k_{Ox} et $k_{Réd}$ sont les coefficients de diffusion respectivement de l'oxydant et du réducteur ; $[Ox]$ et $[Réd]$ sont les concentrations respectives de l'oxydant et du réducteur dans la solution ; on prendra $RT/F \ln 10 = 0,06 \text{ V}$.

Déterminer le potentiel à courant nul en fonction de E° et des concentrations $[Ox]$ et $[Réd]$. Commenter votre résultat.

6 - Donner une expression de $j_{l,Ox}$ et $j_{l,Réd}$, densités de courant limites et les identifier sur la figure 1 (la notation j_l , a indique une limitation du courant due à l'espèce a).

7 - Déterminer le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$, défini comme le potentiel pour lequel $j = \frac{j_{l,1} + j_{l,2}}{2}$. En règle générale, $k_{Réd} = k_{Ox}$; que peut-on en conclure ? Quelle différence y-a-t-il avec un système lent ?

II Titrage des ions Hg(II) par l'EDTA

1 - On considère le couple $Hg^{2+}(aq)/Hg(l)$ de potentiel standard $E^\circ_1 = 0,80 \text{ V}$. Interpréter l'allure de la courbe (figure 2) $j = f(E)$ enregistrée pour ce couple à l'aide d'une électrode indicatrice de mercure plongeant dans une solution aqueuse d'ion mercurique Hg^{2+} de concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Pourquoi n'observe-t-on pas de palier sur la partie droite de la courbe ? Quelle conclusion peut-on tirer de la figure quant à la rapidité du système $Hg^{2+}(aq)/Hg(l)$?

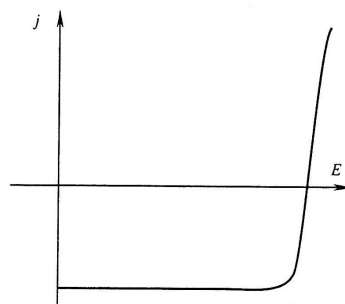
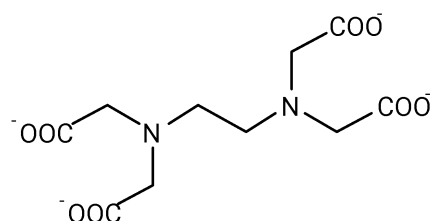
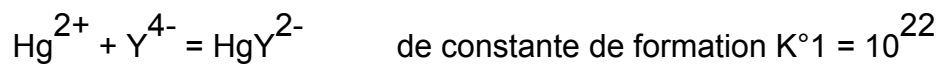


Figure 2

2 - On ajoute progressivement dans la solution d'ions mercuriques, de l'EDTA noté symboliquement Y^{4-} et dont la formule semi-développée est :



L'EDTA forme avec l'ion Hg^{2+} un complexe :



a) Quels sont les sites de complexation de Y^{4-} ? Pourquoi forme-t-il des complexes très stables avec les cations métalliques hexacoordonnés ?

b) Quelle est qualitativement l'incidence de la complexation :

- sur l'oxydation de mercure, Y^{4-} étant présent à l'interface ?
- sur la réduction des ions mercuriques ?

c) Calculer le potentiel standard E° du couple $\text{HgY}^{2-}/\text{Hg(l)}$. Indiquer pourquoi, en présence de HgY^{2-} en solution, une électrode de mercure est dite indicatrice de la concentration en Y^{4-} .

3 - Soit x le degré d'avancement de la réaction précédente tel que $x = \frac{n_{\text{Y}^{4-}}}{n_{\text{Hg}^{2+}}}$ où $n_{\text{Y}^{4-}}$ représente le nombre de mole d'EDTA ajouté et $n_{\text{Hg}^{2+}}$ le nombre de mole initial d'ion Hg^{2+} .

Quelles sont les espèces prédominantes en solution pour $x = 0$; 0,5 ; 1 et $x > 1$?

Interpréter l'allure des courbes de la figure 3 obtenues pour différentes valeurs de x . On identifiera les réactions électrochimiques mises en jeu sur les différentes composantes et précisera l'origine des vagues d'oxydation et de réduction successives.

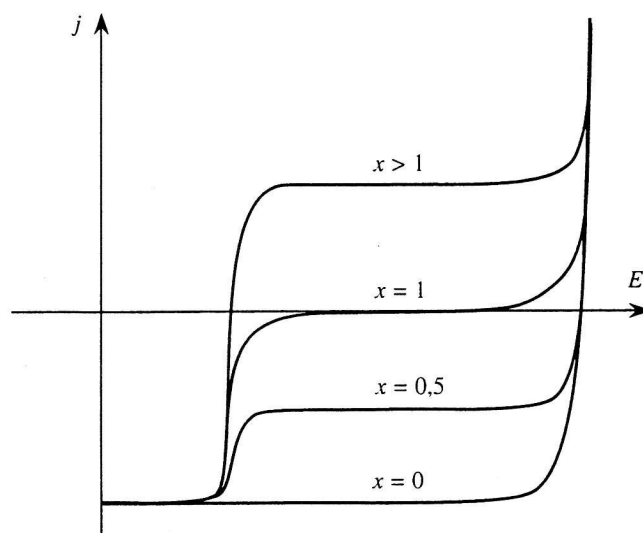


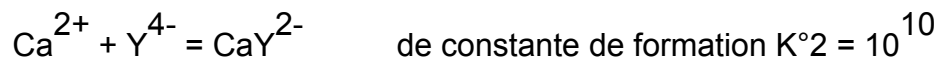
Figure 3

4 - Pour suivre le titrage complexométrique, on envisage de mesurer la ddp à courant nul ΔE entre une électrode de référence au calomel, KCl saturé ($E_{\text{ECS}} = 0,24 \text{ V}$) et une électrode indicatrice de mercure. Quelle sera l'allure de la courbe de titrage potentiométrique $\Delta E = f(x)$? On indiquera l'amplitude approximative du saut de potentiel autour du point équivalent. On négligera la dilution.

III Titrage des ions Ca^{2+} avec une électrode de mercure indicatrice d'EDTA

A une solution d'ion Ca^{2+} de concentration c_0 , on ajoute une solution d'ion complexe HgY^{2-} de concentration environ $0,2 c_0$ puis à la solution ainsi obtenue on ajoute progressivement une solution titrée d'EDTA.

L'EDTA forme avec l'ion Ca^{2+} un complexe :



Soit y le degré d'avancement de la réaction précédente tel que $y = \frac{n_{\text{Y}^{4-}}}{n_{\text{Ca}^{2+}}}$ où $n_{\text{Y}^{4-}}$ représente le nombre de mole d'EDTA ajouté et $n_{\text{Ca}^{2+}}$ le nombre de mole initial d'ion Ca^{2+} .

1 - Quelle est l'incidence de la présence de Ca^{2+} et/ou CaY^{2-} à l'interface électrode-solution :

- sur l'oxydation du mercure ?
- sur la réduction des ions Hg^{2+} ? Était-ce prévisible a priori ?

2 - Le faisceau de courbes densité de courant-potentiel tracées pour différentes valeurs de y à l'aide d'une électrode indicatrice à mercure est représenté sur la figure 4.

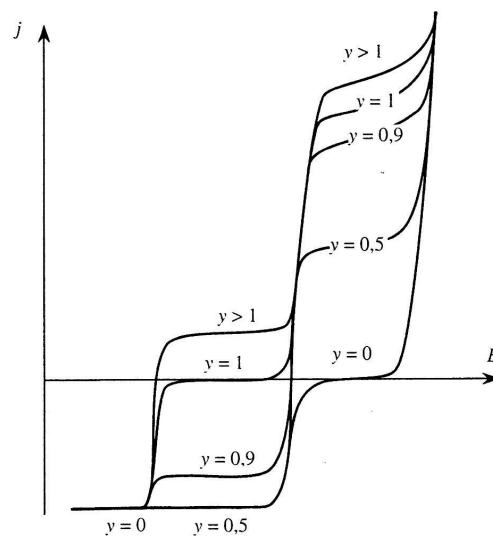


Figure 4

Quelles sont les espèces prédominantes en solution pour $y = 0$; $0,5$; $0,9$; 1 et $y > 1$?

Interpréter l'allure des courbes obtenues :

- en oxydation, en indiquant pour chaque vague la réaction électrochimique mise en jeu et l'origine de la limitation du courant pour les deux vagues successives.
- en réduction, en indiquant pour chaque vague la réaction électrochimique mise en jeu ; quelle interprétation proposez-vous à la première vague de réduction pour $y = 0,9$, sachant que le long de celle-ci, la concentration interfaciale de HgY^{2-} n'est pas nulle ?

3 - On envisage maintenant le suivi du titrage complexométrique par potentiométrie à courant nul entre une électrode de référence au calomel, KCl saturé et une électrode indicatrice de mercure.

Quelle sera l'allure de la courbe $\Delta E = f(y)$? On indiquera l'amplitude approximative du saut de potentiel à l'équivalence.