

Dosage d'oxydoréduction - Suivi potentiométrique - CORRECTION

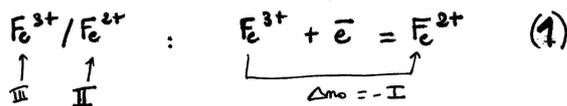
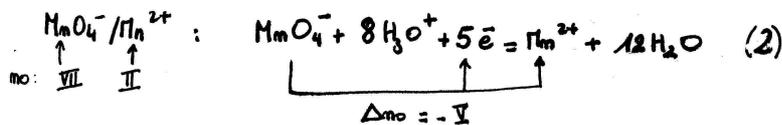
Objectifs du TP

Dans ce TP, on réalise le dosage d'une solution de sel de Mohr (ions Fe^{2+}) par une solution de permanganate (ions MnO_4^-). La réaction de dosage est une réaction d'oxydoréduction suivie par potentiométrie à l'aide de deux électrodes : une électrode de mesure en platine et une électrode de référence au calomel. L'étude théorique faite en 1) et le tracé de la force électromotrice de la pile ainsi formée en fonction du volume de réactif titrant effectué en 2) nous permettra d'accéder aux potentiels standards des couples redox mis en jeu en 3).

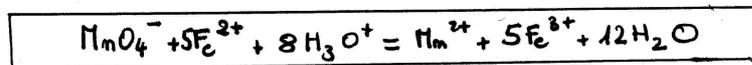
II. DOSAGE D'OXYDOREDUCTION

1) Etude préliminaire

➤ A) Détermination de la concentration de la solution de Fer(II)



Equation bilan de la réaction entre Fe^{2+} et MnO_4^- : (2) - (1) x 5 Si échangés
↓



$$K^o = \frac{[Mn^{2+}]_e [Fe^{3+}]_e^5}{[MnO_4^-]_e [H_3O^+]_e^8 [Fe^{2+}]_e^5} \quad (\text{indiv } e : \text{équilibre})$$

$$\begin{cases} E_e(MnO_4^- / Mn^{2+}) = E_{e2} = E_2^o + \frac{0,06}{5} \log \frac{[MnO_4^-]_e [H_3O^+]_e^8}{[Mn^{2+}]_e} \\ E_e(Fe^{3+} / Fe^{2+}) = E_{e1} = E_1^o + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]_e}{[Fe^{2+}]_e} \end{cases}$$

A l'équilibre les potentiels de chaque des différents couples sont égaux : $E_{e2} = E_{e1}$

$$\text{d'où } E_1^o - E_2^o = \frac{0,06}{5} \log \left(\frac{[MnO_4^-]_e [H_3O^+]_e^8}{[Mn^{2+}]_e} \times \frac{[Fe^{2+}]_e^5}{[Fe^{3+}]_e^5} \right) = \frac{0,06}{5} \log \frac{1}{K^o}$$

Par conséquent
 $\log K^o = \frac{5 \times (E_2^o - E_1^o)}{0,06}$

En prenant $E_1^o = 0,77V$ et $E_2^o = 1,51V$ il vient $K^o = 4,6 \times 10^{61}$: la réaction est quantitative (ou totale) et l'expérience montre qu'elle est rapide et unique (3 caractéristiques d'une réaction de dosage).

• A l'équivalence : $\frac{m_i(Fe^{2+})}{5} = m_{i \text{ équivalente}}(MnO_4^-) \Rightarrow \frac{C_1 V_1}{5} = C_2 V_{\text{éq}} \Rightarrow C_1 = \frac{5 C_2 V_{\text{éq}}}{V_1}$

↳ repérage (voir dosage colorimétrique 2)

Bilan de matière au cours du dosage (dans le bécher)

	$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H_3O^+ = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 12H_2O$						
Avant l'équivalence	0	C_1V_1 $-5C_2V_2$	excès	$5C_2V_2$	C_2V_2	excès	← $S = C_2V_2$ MnO_4^- réactif limitant
A l'équivalence	0	0	//	$5C_2V_{eq}$	C_2V_{eq}	//	← les réactifs sont mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage
Après l'équivalence	C_2V_2 $-C_2V_{eq}$	0	//	$5C_2V_{eq}$	C_2V_{eq}	//	← Fe^{2+} réactif limitant

↑
acide sulfurique concentré ($\approx 1 \text{ mol.l}^{-1}$)
↑
solvant

➤ B) Détermination du potentiel standard du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} : $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})$

• $0 < V_2 < V_{eq}$

* MnO_4^- étant limitant, le potentiel de la solution dépend de celui du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} soit

$$E = E_1 = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

* D'après le tableau d'avancement : $E = E_1^0 + 0,06 \log \frac{5C_2V_2/V_{tot}}{(C_1V_1 - 5C_2V_2)/V_{tot}} = E_1^0 + 0,06 \log \frac{5C_2V_2}{C_1V_1 - 5C_2V_2}$

* En posant $x = \frac{V_2}{V_{eq}} = \frac{C_2V_2}{C_2V_{eq}}$: $E = E_1^0 + 0,06 \log \frac{\frac{5C_2V_2}{C_2V_{eq}}}{\frac{C_1V_1}{C_2V_{eq}} - \frac{5C_2V_2}{C_2V_{eq}}}$ avec $C_1V_1 = 5C_2V_{eq}$

il vient $E = E_1^0 + 0,06 \log \frac{x}{1-x}$ Pour $x = \frac{1}{2}$ soit $V_2 = \frac{V_{eq}}{2}$ (demi équivalence) :
 $E = E_1^0$

➤ C) Détermination du potentiel standard du couple MnO_4^-/Mn^{2+} : $E^0(MnO_4^-/Mn^{2+})$

• $V_2 > V_{eq}$

* Fe^{2+} étant limitant, le potentiel de la solution dépend de celui de couple MnO_4^-/Mn^{2+} soit :

$$E = E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H_3O^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

* D'après le tableau d'avancement : $E = E_2^0 + \frac{0,06}{5} \log \left[\frac{C_2V_2 - C_2V_{eq}}{C_2V_{eq}} \right] - 0,096 \text{ pH}$

* Sachant que $[H_3O^+] \approx \text{cte} \approx 1 \text{ mol.l}^{-1}$ alors $\text{pH} \approx 0$ d'où :

$E = E_2^0 + \frac{0,06}{5} \log \left[\frac{\frac{C_2V_2}{C_2V_{eq}} - 1}{1} \right]$ soit $E = E_2^0 + \frac{0,06}{5} \log (x-1)$
 Pour $x = 2$ soit $V_2 = 2V_{eq}$ $E = E_2^0$

2) Manipulations

➤ Préciser la verrerie utilisée suivant le vocabulaire employé (termes en gras).

précisément → pipette jaugée : il faut être précis puisqu'il s'agit de l'espèce titrée.

approximativement → éprouvette graduée : on peut rester approximatif car il ne s'agit pas des espèces étudiées. En effet, l'ajout d'eau permet l'immersion des électrodes (en évitant toute proximité avec l'agitateur). De plus, l'acide, utile à la réaction, est concentré de sorte que le pH soit voisin de 0 tout au long de la réaction.

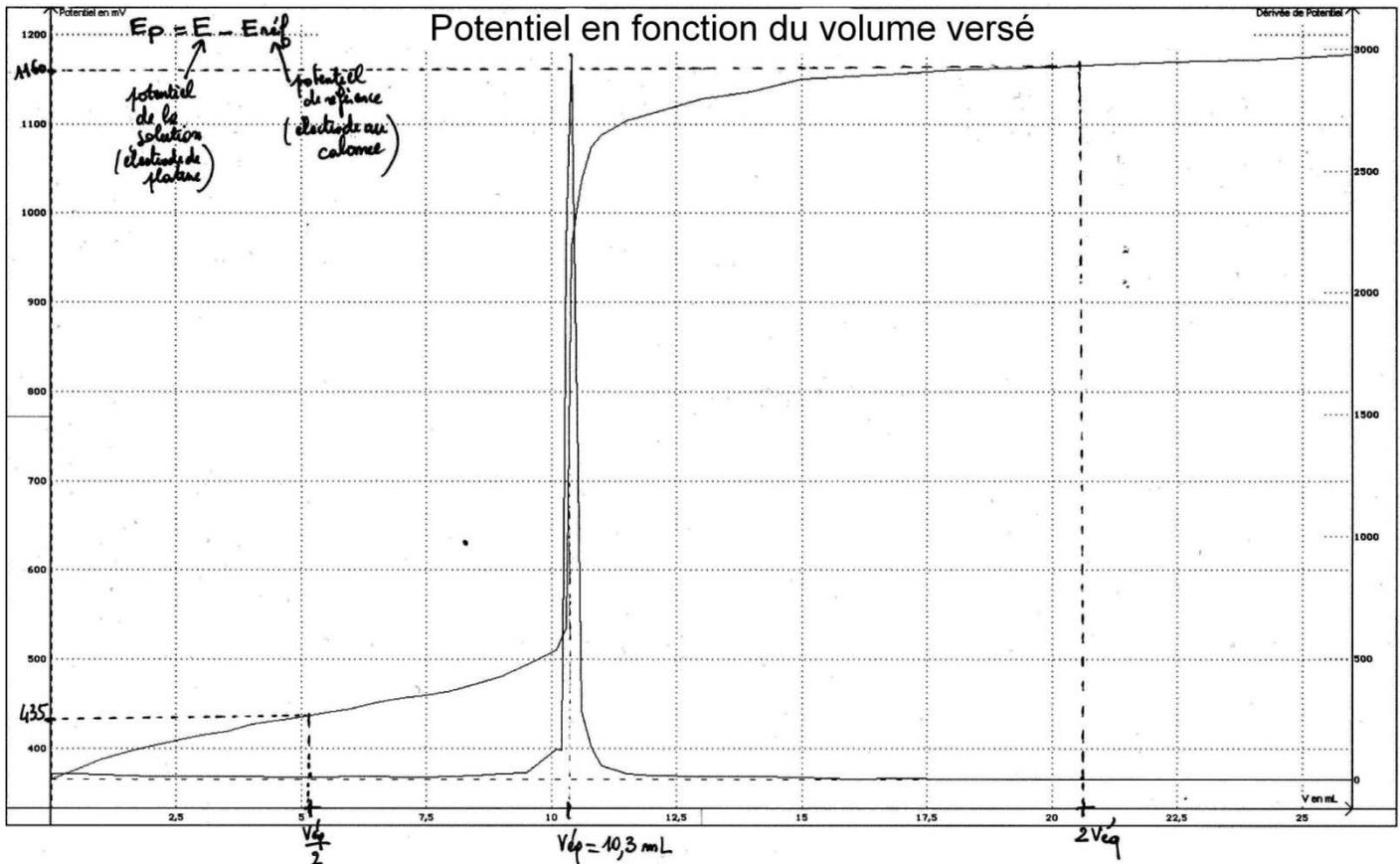
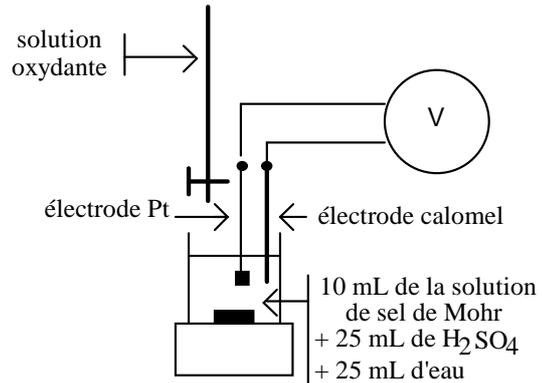
DOSAGE colorimétrique :

On repère l'équivalence au changement de teinte de la solution : incolore au violet.

En effet, seuls les ions MnO_4^- possèdent une teinte violette. Ces derniers colorent la solution à partir de l'équivalence lors du changement de réactif limitant : MnO_4^- avant l'équivalence et Fe^{2+} après l'équivalence.

➤ $V_{2\text{éq}} \approx 10\text{mL}$

DOSAGE potentiométrique :



3) Exploitation des résultats

➤ A) Détermination de la concentration de la solution de Fer(II)

On utilise la formule $C_1 = \frac{5C_2V_{2eq}}{V_1}$ en utilisant le volume équivalent déterminé à partir du graphe $E_p = f(V_2)$.

On peut estimer l'incertitude sur la valeur de C_1 en utilisant la même méthode que pour les précédents travaux pratiques.

- B) Détermination du potentiel standard du couple $Fe^{3+}/Fe^{2+} : E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})$
- C) Détermination du potentiel standard du couple $MnO_4^-/Mn^{2+} : E^0(MnO_4^-/Mn^{2+})$

D'après la partie I, $E_p = E_{Pt} - E_{ref}$ où E_p est la f.e.m de la pile constituée de l'électrode de platine indiquant le potentiel de la solution E_{Pt} qui dépend des concentrations des différentes espèces redox présentes (noté E dans le TP) ; et de l'électrode de référence au calomel de potentiel constant $E_{ref} = 0,244$ V à 25°C.

Par conséquent, pour obtenir le potentiel de la solution E, il faut ajouter à la f.e.m E_p le potentiel de référence E_{ref} soit : $E_{Pt} = E = E_p + E_{ref}$.

On lit sur le graphe :

- pour $V_2 = \frac{V_{2eq}}{2}$ (x=0,5) : $E_p = 435mV$ soit $E = 679mV \approx 0,68V$.

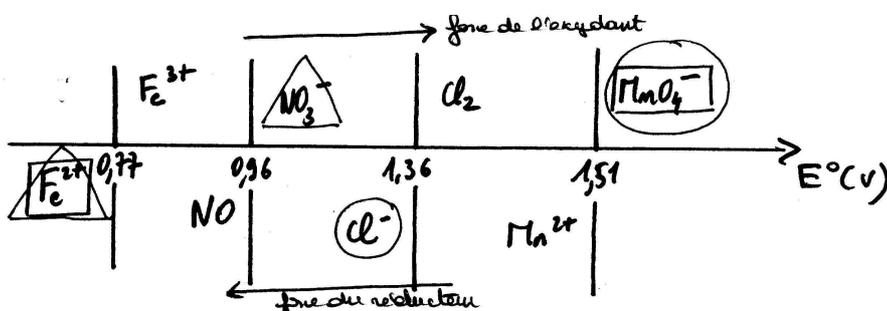
- pour $V_2 = 2V_{2eq}$ (x=2) : $E_p = 1160mV$ soit $E = 1404mV \approx 1,4V$.

Comparaison avec la valeur théorique :

- pour $V_2 = \frac{V_{2eq}}{2} : E = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77V$. L'écart entre la valeur obtenue expérimentalement et la valeur théorique s'explique par la présence d'un milieu complexant (les ions SO_4^{2-} venant de l'acide sulfurique complexent les ions Fe^{3+}) qui d'après les tables (voir partie I) abaisse le potentiel standard du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} à 0,68V, ce qui est en accord avec la valeur trouvée expérimentalement.

- pour $V_2 = 2V_{2eq} : E = E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51V$. L'écart entre la valeur obtenue expérimentalement et la valeur théorique est d'origine cinétique.

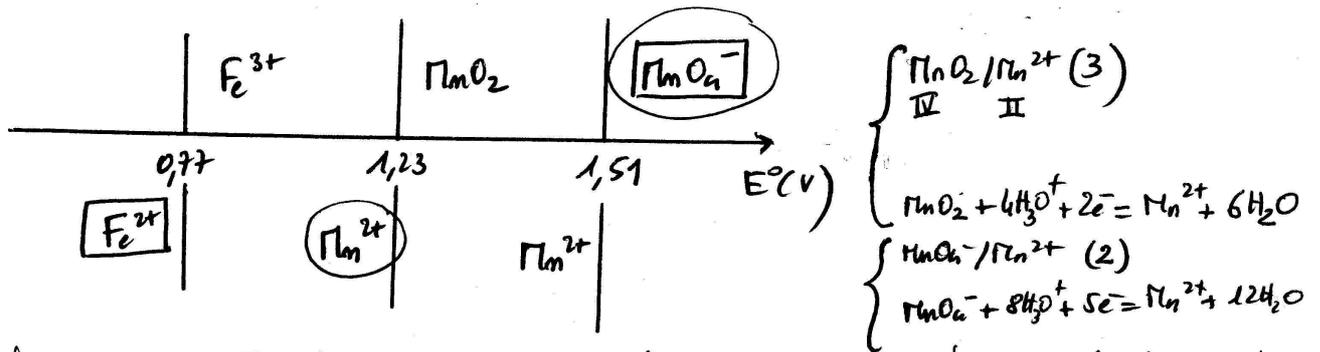
➤ D) Aurait-on pu acidifier la solution par de l'acide chlorhydrique (H_3O^+, Cl^-) ou de l'acide nitrique (H_3O^+, NO_3^-) ? $E^0(Cl_2(g)/Cl^-) = 1,36V$ $E^0(NO_3^-/NO(g)) = 0,96V$



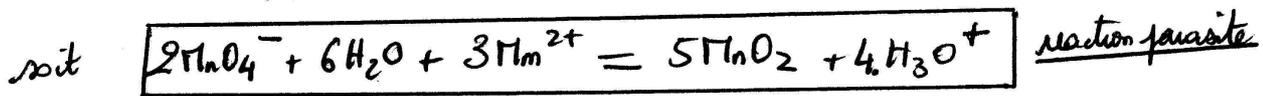
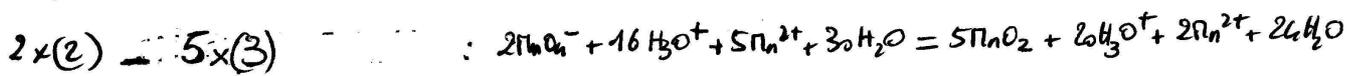
réaction de dosage (réaction très favorable : oxydant le \oplus fort avec réducteur le \oplus fort)

réactions parasites si on acidifie avec de l'acide chlorhydrique ou nitrique.
la réaction de dosage n'est alors plus unique.

- E) Lors du dosage, la solution de permanganate doit être dans la burette et non dans le bêcher. Le justifier sachant que $E^0(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,23\text{ V}$



Si les ions MnO_4^- se trouvent dans le bêcher et non dans la burette alors ils peuvent réagir avec les ions Mn^{2+} qui apparaissent au cours du dosage selon la réaction :



Cette réaction plus lente que la réaction de dosage est négligeable quand MnO_4^- se trouve dans la burette. Cette réaction est visible après l'équivalence quand MnO_4^- est en excès dans le bêcher : coloration marron de la solution laissant un dépôt sur le bêcher témoignant de la formation de MnO_2 .

Conclusion

La réaction de dosage est totale, rapide est unique. Cette dernière caractéristique doit être garantie au cours du dosage en s'assurant qu'il n'y a pas de réactions parasites, notamment par le choix d'un acide approprié comme on a pu le voir dans ce TP. De plus à l'aide du suivi potentiométrique on a pu estimer expérimentalement les potentiels standards des deux couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ intervenant dans la réaction de dosage et déterminer la concentration de la solution de Fer(II).