

Correction du TP

Capacités exigibles

- ◇ Identifier et exploiter la réaction support du titrage (recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence, justifier qualitativement l'allure de la courbe ou le changement de couleur observé).
- ◇ Choisir et utiliser un indicateur coloré de fin de titrage ; distinguer l'équivalence et le virage d'un indicateur coloré de fin de titrage.

I Objectifs

- ◇ Réaliser un titrage potentiométrique à intensité nulle.
- ◇ Choisir un indicateur coloré redox.
- ◇ Réaliser un dosage colorimétrique redox.
- ◇ Vérifier expérimentalement une donnée indiquée par un fabricant.

II S'appropriier

II/A Introduction

Le sulfate de fer est utilisé en jardinage pour reverdir et renforcer les gazons, bleuir les hortensias et pour éliminer la mousse des pelouses. On peut le trouver dans les jardinerie sous forme d'une solution aqueuse ayant une teneur en fer de $c_{0,m} = 60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Afin de vérifier cette concentration, on envisage deux méthodes de titrage d'oxydoréduction.

La solution commerciale de sulfate de fer (solution S_0) a été diluée d'un facteur $f = 100$ fois pour donner la solution S_1 (déjà préparée) de concentration c_1 . Cette dernière est dosée par une solution de sulfate de cérium (IV) à la concentration $c_2 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Données

- ◇ $E_1^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,68 \text{ V}$
- ◇ $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- ◇ $E_2^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V}$
- ◇ $M(\text{Ce}) = 140,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

II/B Titrage potentiométrique à intensité nulle

II/B) 1 Principe général

Un titrage potentiométrique consiste à mesurer la différence de potentiel entre une électrode de mesure et une électrode de référence plongées dans la solution à étudier. Cette différence de potentiel

est mesurée par un millivoltmètre électronique à haute impédance (pour que le courant traversant l'ensemble puisse être supposé nul).

II/B) 2 Électrodes utilisées

L'électrode de mesure est, suivant la nature des couples mis en jeu, soit une électrode inattaquable quand les espèces redox sont toutes en solution, soit une électrode métallique constituant la forme réduite de l'un des couples présents en solution. Ici toutes les espèces redox sont en solution, on utilise alors une électrode de platine.

Une électrode de référence est une électrode dont le potentiel peut être considéré comme constant, à une température donnée, quelle que soit la solution avec laquelle elle est mise en contact. L'électrode de référence utilisée le plus couramment dans le passé était l'électrode au calomel saturée (E.C.S.). Mais cette électrode contenait du mercure, métal dangereux pour ~~l'homme~~ ^{être humain} comme pour l'environnement. Elles sont maintenant le plus souvent remplacées par une électrode argent/chlorure d'argent.

Le potentiel de cette électrode par rapport à l'E.S.H. est $E_{\text{ref}} = 197 \text{ mV}$ à 25°C . Ainsi, en notant U la tension lue au millivoltmètre haute impédance entre l'électrode de mesure et l'électrode de référence, et E le potentiel de la solution lue par l'électrode de mesure, on a

$$U = E - E_{\text{ref}} \Leftrightarrow E = U + E_{\text{ref}}$$

II/C Titrage colorimétrique redox

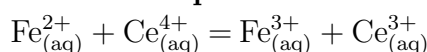
Ces titrages utilisent un indicateur redox de fin de réaction afin de repérer l'équivalence. Un indicateur coloré d'oxydoréduction est une espèce chimique (souvent organique) dont les formes oxydée et réduite ont des couleurs différentes. Il est caractérisé par son potentiel standard.

III Analyser

III/A Réaction de dosage

- ① Écrire la réaction de titrage des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+} .

Réponse



- ② Montrer, à l'aide d'un diagramme de prédominance, que sa constante s'écrit

$$K^\circ = 10^{\frac{E_2^\circ - E_1^\circ}{0,06}}$$

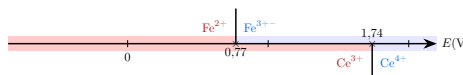
La calculer et discuter de la faisabilité d'un titrage avec une telle réaction. Quelle information manque-t-il pour conclure ?

Réponse

Avec un électron échangé, on voit que la réaction est favorisée donc on prend bien la valeur absolue de la différence des E° . On obtient

$$K^\circ = 10^{12,7}$$

et elle est donc bien totale, ce qui est nécessaire pour être un support de titrage ; on ne sait par contre rien sur la cinétique, or il faut qu'elle soit également rapide, ce qui n'est pas indiqué.



- ③ Compte-tenu des informations fournies par le fabricant, estimer le volume équivalent attendu lors du titrage de $V_1 = 10,00 \text{ mL}$ de la solution S_1 par la solution de sulfate de cérium (IV).

Réponse

Compte-tenu de la stœchiométrie,

$$c_1 V_1 = c_2 V_{2,\text{eqv}}$$

Or, $c_1 = \frac{c_{0,m}}{fM}$ donc $V_{2,\text{eqv}} = \frac{c_{0,m} V_1}{fM c_2}$ avec
$$\begin{cases} c_{0,m} = 60 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \\ M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ V_1 = 10,00 \times 10^{-3} \text{ L} \\ c_2 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ f = 100 \end{cases}$$

A.N. : $V_{2,\text{eqv}} = 10,8 \text{ mL}$



III/B

Titrage colorimétrique par oxydoréduction

L'équivalence peut être repérée en utilisant un indicateur coloré d'oxydoréduction introduit en faible quantité (pour que sa réaction parasite ne modifie pas de manière sensible la position de l'équilibre). Il s'agit d'une substance intervenant dans un couple oxydant-réducteur $\text{Ox}_{\text{ind}}/\text{Red}_{\text{ind}}$ dont les formes oxydée et réduite n'ont pas la même couleur (les deux formes sont dissoutes). Le changement de couleur de l'indicateur a lieu autour du potentiel $E = E^\circ(\text{Ox}_{\text{ind}}/\text{Red}_{\text{ind}})$. Un indicateur convenable aura son changement de couleur lors de l'équivalence ; ainsi, si on note E_{eqv} le potentiel atteint au moment de l'équivalence, un indicateur adapté vérifiera $E^\circ(\text{Ox}_{\text{ind}}/\text{Red}_{\text{ind}}) \approx E_{\text{eqv}}$.

- ④ Montrer qu'on a ici

$$E_{\text{eqv}} = \frac{1}{2}(E_2^\circ + E_1^\circ)$$

Réponse

Équation		$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$	+	$\text{Ce}_{(\text{aq})}^{4+}$	→	$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$	+	$\text{Ce}_{(\text{aq})}^{3+}$
Initial	$\xi = 0$	$c_1 V_1$		$c_2 V_{2,\text{eqv}}$		0		0
Final	$\xi_f = \xi_{\text{eq}}$	ε		ε		ξ_{eq}		ξ_{eq}

Par unicité du potentiel, on a

$$E_{\text{eqv}} = E_1 = E_2$$

Or $K^\circ = \frac{\xi_{\text{eq}}^2}{\varepsilon^2} = 10^{\frac{E_2^\circ - E_1^\circ}{0,06}}$ et $E_1 = E_1^\circ + 0,06 \log \frac{\xi_{\text{eq}}}{\varepsilon}$

Soit $E_{\text{eq}} = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log 10^{\frac{E_2^\circ - E_1^\circ}{0,06}} = E_1^\circ + \frac{E_2^\circ - E_1^\circ}{2}$

Ainsi

$$E_{\text{eq}} = \frac{E_1^\circ + E_2^\circ}{2}$$



IV Réaliser et valider

IV/A Dosage potentiométrique

IV/A) 1 Protocole

Manipulation 23.1 : Dosage potentiométrique

- 1) Prélever $V_1 = 10,00$ mL de la solution S_1 et les placer dans un bécher.
- 2) Rajouter de l'eau en excès pour que les électrodes plongent convenablement. Plonger donc les électrodes.
- 3) Réaliser le titrage et relever la valeur de $U = \Delta E$ tous les 1 mL d'abord ; **vous resserrerez les mesures autour de l'équivalence.**
- 4) Tracer la courbe $U = f(V)$ sur le logiciel de votre choix.

- 5) Faire un schéma du protocole expérimental.

Réponse

Non corrigé.

- 6) Préciser le rôle de chaque électrode.

Réponse

solu L'électrode de platine permet la mesure, l'électrode d'argent est la référence

IV/A) 2 Exploitation des résultats

- 7) Le passage par l'équivalence est caractérisé par un saut de potentiel. En déduire une méthode de repérage de l'équivalence, qui ne soit **pas** la méthode des tangente. La mettre alors en œuvre pour déterminer le volume équivalent.

Réponse

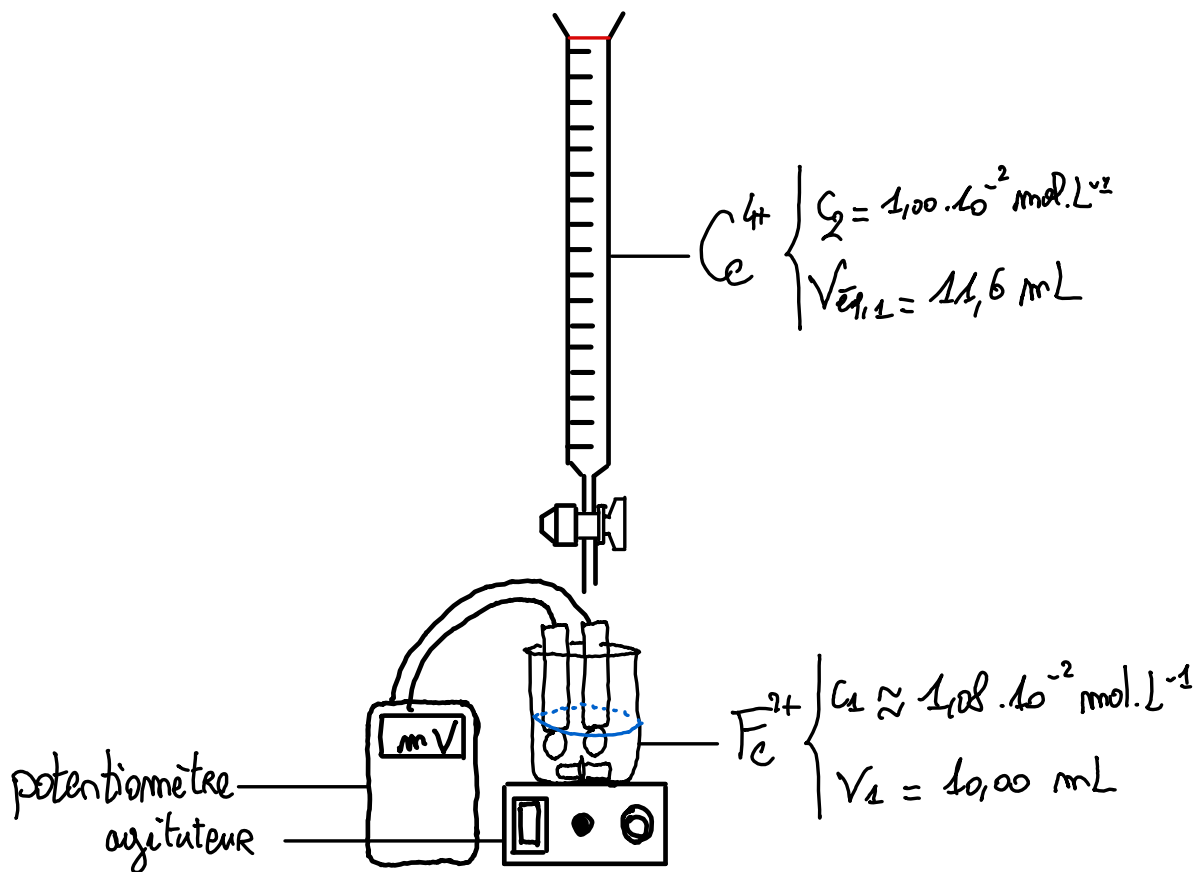
On peut effectuer une **dérivée numérique** pour repérer le saut. Pour les résultats, voir Capytale <https://capytale2.ac-paris.fr/web/c/2da2-3377150>.

- 8) En déduire la concentration $c_{0,m}$, et calculer son écart relatif avec la valeur annoncée.

Réponse

$$c_{0,m} = c_2 \frac{V_{2,\text{eqv}}}{V_1} \times fM \quad \text{avec} \quad \begin{cases} c_2 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ V_1 = 10,00 \text{ mL} \\ V_{2,\text{eqv}} = 10,00 \text{ mL} \\ M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ f = 100 \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } c_{0,m} = 56 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow \varepsilon_r = 0,91$$



IV/B Titrage colorimétrique

IV/B) 1 Choix de l'indicateur

- 9 Parmi les indicateurs suivants, lequel est le plus adapté au titrage ?

Indicateur	Couleur oxydant	Couleur réducteur	E° (mV)
Bleu de méthylène	Bleu	Incolore	520
Diphénylamine	Violet	Incolore	760
Orthophénantroline	Bleu pâle	Rouge	1060

fausse

Réponse

C'est ~~le~~ l'orthophénantroline *fausse*, puisque $E_{\text{eq}} = 4100 \text{ mV}$.



IV/B) 2 Protocole et exploitation

Manipulation 23.2 : Titrage colorimétrique

Réaliser le titrage.

- 10 En déduire la concentration $c_{0,m}$, et calculer son écart relatif avec la valeur annoncée.

Réponse

solu



IV/C Propagation des incertitudes

On veut déterminer l'incertitude-type sur c_0 , notée $u(c_0)$. Pour cela, il nous faut les incertitudes de toutes les valeurs dont elle dépend.

- 11 Mettez en commun vos valeurs de $V_{2,\text{eq}}$ pour en déduire les valeurs mesurées avec incertitude **pour chaque dosage** : vous ferez donc attention à bien nommer vos variables (suggestion : $V_{2\text{eq_col}}$ et $V_{2\text{eq_pot}}$). Utilisez pour cela le lien suivant : <https://capitale2.ac-paris.fr/web/c/cd2f-3377099>

Réponse

Voir <https://capitale2.ac-paris.fr/web/c/2da2-3377150>



- 12 On suppose $u(c_2)/c_2 = 1\%$ et $u(f)/f = 1\%$, avec f le facteur de dilution. Justifier les valeurs des autres incertitudes, puis appliquer alors la méthode MONTE-CARLO et écrivez le résultat sous la forme $c_0 \pm u(c_0)$

Réponse

Idem.



V Conclure

- 13 Parmi les deux méthodes proposées, laquelle vous semble la plus précise ? la plus rapide ? Les indications fournies par le vendeur du produit sont-elles fiables ?

Réponse

solu

