

# 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'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  $25^\circ\text{C}$ . 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

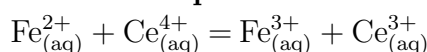
Ces titrages utilisent un indicateur redox de fin de réaction afin de repérer l'équivalence. Un indicateur coloré d'oxydoréduction est une espèce chimique (souvent organique) dont les formes oxydée et réduite ont des couleurs différentes. Il est caractérisé par son potentiel standard.

## III Analyser

### III/A Réaction de dosage

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

Réponse



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

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

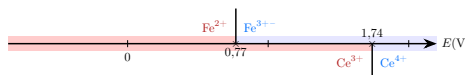
La calculer et discuter de la faisabilité d'un titrage avec une telle réaction. Quelle information manque-t-il pour conclure ?

Réponse

Avec un électron échangé, on voit que la réaction est favorisée donc on prend bien la valeur absolue de la différence des  $E^\circ$ . 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  $E_{\text{eqv}}$  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    | $\xi_f = \xi_{\text{eq}}$ | $\varepsilon$                  |   | $\varepsilon$                  |   | $\xi_{\text{eq}}$              |   | $\xi_{\text{eq}}$              |

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

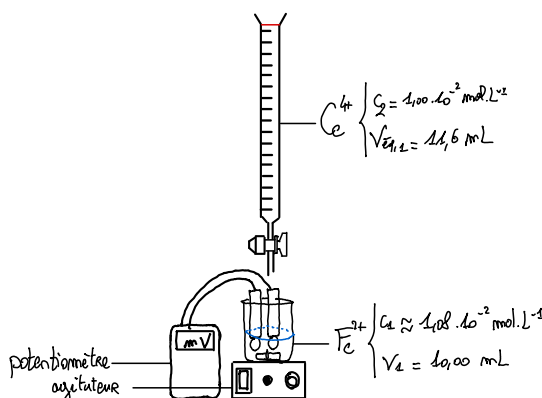
#### IV/A) 1 Protocole

#### Manipulation 23.1 : Dosage potentiométrique

- 1) Prélever  $V_1 = 10,00 \text{ mL}$  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



- 6) Préciser le rôle de chaque électrode.

Réponse

L'électrode de platine sert à 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. **Commentez.**

## Réponse

$$c_{0,m} = c_2 \frac{V_{2,\text{eqv}}}{V_1} \times fM \quad \text{avec} \quad \begin{cases} c_2 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ V_1 = 10,00 \text{ mL} \\ V_{2,\text{eqv}} = 11,80 \text{ mL} \\ M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ f = 100 \end{cases}$$

$$\text{A.N. : } c_{0,m} = 65,84 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \Rightarrow \varepsilon_r = 9,74\%$$

C'est une erreur qui commence à être grande !

## 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 | $E^\circ$ (mV) |
|-----------------------------|-----------------|-------------------|----------------|
| Bleu de méthylène           | Bleu            | Incolore          | 520            |
| Diphénylamine               | Violet          | Incolore          | 760            |
| Orthophénantroline ferreuse | Bleu pâle       | Rouge             | 1060           |
| Orthophénantroline éthanol  | ???             | ???               | 0              |

## Réponse

On calcule  $E_{\text{eq}} = \frac{E_1^\circ + E_2^\circ}{2} = 1060 \text{ mV}$  : on doit donc prendre l'orthophénantroline ferreuse.

## IV/B) 2 Protocole et exploitation

## Manipulation 23.2 : Titrage colorimétrique

Réaliser le titrage.

10 Renseigner le second volume équivalent, en déduire la concentration  $c_{0,m}$ , et calculer son écart relatif avec la valeur annoncée. **Commentez.**

## Réponse

$$V_{2,\text{eqv}} = 11,90 \text{ mL} \Rightarrow c_0 = 1,19 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \Leftrightarrow c_{0,m} = 66,40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$$

Ainsi

$$\varepsilon_r = 10,67\%$$

L'écart s'est agrandi, même si les deux valeurs sont proches.

## 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  $V_{2,\text{eqv}}$  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://capytale2.ac-paris.fr/web/c/cd2f-3377099>

Réponse

Voir <https://capytale2.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  $c_{0,m} \pm u(c_{0,m})$ .

Réponse

Idem. On trouve

$$\underline{c_{0,m}^{\text{pot}} = (65,41 \pm 1,34) \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}} \quad \text{et} \quad \underline{c_{0,m}^{\text{col}} = (66,96 \pm 1,27) \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}$$



## 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

On calcule pour ça les écarts normalisés :

$$\underline{E_n^{\text{pot}} = 4,01} \quad \text{et} \quad \underline{E_n^{\text{col}} = 5,42}$$

On observe deux variations dans ces mesures :

- ◇ La potentiométrie donne une lecture *a posteriori* de la mesure, mais dépend de la précision du calcul numérique ;
- ◇ La colorimétrie donne une lecture instantanée, mais dépend de la précision de l'œil et de la quantité d'indicateur coloré introduit.

Les résultats nous informent que le titrage par potentiométrie est plus proche de la valeur attendue, mais un peu moins précise. Le titrage colorimétrique est donné une valeur plus précise, mais moins juste. Cela peut venir d'une trop grande quantité d'indicateur coloré introduit.

En revanche, la colorimétrie est à peu près **10 fois plus rapide** à exécuter ! En faisant attention à la quantité d'indicateur coloré, c'est peut-être la meilleure méthode.

Quoiqu'il en soit, les deux méthodes donnent des résultats concordants, et il semblerait que les informations du vendeur soient **plus riches en fer** qu'annoncé, ce qui est plutôt une bonne nouvelle !



### Valeur fabricant

En réalité, les valeurs données par les fabricants ne sont **jamais en-dessous de la valeur annoncée** : ce ne sont pas des incertitudes, mais une **fourchette basse** qui permet d'éviter les litiges avec les particuliers !

