

TP

Titration du sulfate ferreux dans un produit phytosanitaire : potentiométrie à intensité nulle et colorimétrie

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'approprier

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 60 g.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 100 fois pour donner la solution S_1 (déjà préparée). Cette dernière est dosée par une solution de sulfate de cérium (IV) à la concentration $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

B Données

Les couples redox mis en jeu sont : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ de potentiel standard :

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,68 \text{ V} \quad \text{et} \quad E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ V}$$

On donne par ailleurs : $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(\text{Ce}) = 140,1 \text{ g.mol}^{-1}$

C Titration potentiométrique à intensité nulle ; Principe général de la méthode

II.C.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.C.2 Electrodes 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 comme pour l'environnement. Elles sont maintenant le plus souvent remplacée par une électrode argent/chlorure d'argent. Le

potentiel de cette électrode par rapport à l'électrode standard à hydrogène est égal à $E_{\text{ref}} = 197 \text{ mV}$ à 25°C . Ainsi, en notant U la tension lue au millivoltmètre 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

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

Si bien que le potentiel de la solution E s'écrit

$$E = U + E_{\text{ref}} = U + 197 \text{ mV}$$

D Titration 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

A Etude de la réaction de dosage

1. Ecrire la réaction de titrage des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+}
2. La constante d'équilibre d'une telle réaction s'écrit :

$$K^o = 10^{\frac{E^o(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) - E^o(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}{0,06}}$$

La calculer et conclure quant à la faisabilité d'un dosage avec une telle réaction.

3. Donner la relation à l'équivalence entre concentrations et volumes.
4. 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) à $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

B Titration colorimétrique par oxydo-réduction

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 $\text{Ind}_{\text{Ox}}/\text{Ind}_{\text{Red}}$ 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 $E = E^o(\text{Ind}_{\text{Ox}}/\text{Ind}_{\text{Red}})$. Un indicateur convenable aura son changement de couleur lors de l'équivalence. Ainsi, si on note E_{eq} le potentiel atteint au moment de l'équivalence, un indicateur adapté vérifiera

$$E^o(\text{Ind}_{\text{Ox}}/\text{Ind}_{\text{Red}}) \approx E_{\text{eq}}$$

Montrez que, dans la réaction qui nous occupe ici, on a par ailleurs :

$$E_{\text{eq}} = \frac{1}{2}(E^o(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + E^o(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}))$$

Enfin, on a :

- Si $E < E^o(\text{Ind}_{\text{Ox}}/\text{Ind}_{\text{Red}})$, la forme réduite Ind_{Red} de l'indicateur domine ;
- Si $E > E^o(\text{Ind}_{\text{Ox}}/\text{Ind}_{\text{Red}})$, la forme oxydée Ind_{Ox} de l'indicateur domine.

IV Réaliser et valider

Le port de la blouse fermée et des lunettes de protection est obligatoire durant **toute** la séance ; Les cheveux longs doivent être attachés, les éventuelles lentilles de contact sont interdites.

A Dosage potentiométrique des ions ferreux dans le produit phytosanitaire

IV.A.1 Protocole expérimental

Placer dans un bécher $V_1 = 10,00$ mL de la solution S_1 et de l'eau en excès pour que les électrodes plongent convenablement. Plonger les électrodes de mesure et de référence. Réaliser le titrage avec la solution de sulfate de cérium (IV) à $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ et relever la valeur de $U = \Delta E$, la différence de potentiel entre les deux électrodes, tous les 1,00 mL (il est recommandé de resserrer les points au voisinage de l'équivalence attendue).

1. Schématiser le protocole expérimental.
2. Préciser le rôle de chaque électrode.
3. Tracer, en utilisant Regressi, la courbe $U = f(V_2)$ où V_2 désigne le volume de la solution de sulfate de cérium (IV) versé.

IV.A.2 Exploitation des résultats

1. Le passage par l'équivalence est caractérisé par un saut de potentiel. En déduire une méthode de repérage de l'équivalence.
2. Afin de déterminer l'équivalence, Regressi comporte directement la méthode des tangentes. Dans le menu graphique, allez dans Outils → tangente → méthode des tangentes (avec clic) → cliquez sur un point juste avant ou juste après l'équivalence.
3. Déduire la concentration C_1 exacte de la solution S_1 .
4. En déduire la concentration molaire C_0 puis la concentration massique en fer de la solution S_0 .
5. Exprimer et calculer l'écart relatif entre les valeurs théorique et expérimentales.

B Titrage colorimétrique par oxydo-réduction du sulfate ferreux

IV.B.1 Choix de l'indicateur

Parmi les indicateurs proposés, préciser celui qui est le plus adapté au titrage des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+} .

indicateur	Couleur de la forme oxydée	Couleur de la forme réduite	Potentiel standard à pH = 0 et à 25°C
Bleu de méthylène	bleu	incolore	520 mV
diphénylamine	violet	incolore	760 mV
orthophénantroline	Bleu pâle	rouge	1060 mV

IV.B.2 Réalisation : Protocole expérimental et exploitation des résultats

Placer dans un bécher $V_1 = 10,00$ mL de la solution S_1 et ajouter 3 gouttes de l'indicateur coloré choisi. Réaliser le titrage avec la solution de sulfate de cérium (IV) à $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

1. Déterminer la concentration C_1 de la solution S_1 .
2. En déduire la concentration molaire C_0 puis la concentration massique C_{m0} en fer de la solution S_0 .
3. Exprimer et calculer l'écart relatif entre les valeurs théorique et expérimentales.

C Incertitude composée et propagation des incertitudes

L'objectif est de déterminer l'incertitude-type sur la grandeur C_0 , que l'on notera $u(C_0)$. Cette concentration est obtenue par dosage et après dilution. A vous d'exprimer C_0 en fonction des grandeurs C_2 , V_1 , V_{eq} (volume de solution titrante à l'équivalence) et f le facteur de dilution.

L'obtention de $u(C_0)$ va donc être réalisée en deux temps :

1. Détermination de l'incertitude de type B sur les grandeurs C_2 , V_{eq} , V_1 et f . On prendra $u(C_2)/C_2 \approx 1\%$ et $u(f)/f \approx 1\%$, les autres incertitudes étant à déterminer par vous. Notez que l'incertitude sur V_{Beq} peut être différente selon la méthode de dosage (suivi potentiométrique ou colorimétrique) ;
2. Détermination de $u(C_1)$ par propagation des incertitudes grâce à la méthode Monte-Carlo (Vous vous aiderez pour ce faire de la fiche pratique « Mesure et incertitude »).

V Conclure

En tenant compte des indications précédentes, calculer $u(C_0)$ et écrire le résultat du mesurage de C_1 sous la forme $M(C_0) = m(C_0) \pm u(C_0)$. Vous justifierez les incertitudes de type B que vous avez choisi pour V_{Beq} et V_A .

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

Programme officiel

- Titrage direct
- Equivalence
- 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).
- Indicateur coloré de fin de titrage
- Choisir et utiliser un indicateur coloré de fin de titrage.
- Distinguer l'équivalence et le virage d'un indicateur coloré de fin de titrage.
- potentiométrie à intensité nulle