

Préparation du TP C2

Dosage par oxydo-réduction

1 Dosage colorimétrique par iodométrie

Les demi-équations du dosage du diiode par le thiosulfate de sodium sont $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et $\text{I}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$. Les ions Na^+ sont spectateurs. L'équation de la réaction est donc $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$.

À l'équivalence, $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = n(\text{I}_2)$, donc

$$[\text{I}_2] = c_3 = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{2} \cdot \frac{v_{\text{éq},3}}{20,00 \text{ mL}}$$

.

Par composition des incertitudes, on a

$$\frac{u(c_3)}{c_3} = \sqrt{\left(\frac{u([\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}\right)^2 + \left(\frac{u(v_{\text{éq},3})}{v_{\text{éq},3}}\right)^2 + \left(\frac{u(v_0)}{v_0}\right)^2},$$

où v_0 est le volume du bécher.

On calcule le nombre d'oxydations de S dans $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$: on sait que $4 \text{no}(\text{S}) + 6 \text{no}(\text{O}) = -\text{II}$, et $\text{no}(\text{O}) = -\text{II}$. Or, cette équation n'a pas de solution entière en $\text{no}(\text{S})$, d'où le problème.

Dans $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, on a $2 \text{no}(\text{S}) + 3 \text{no}(\text{O}) = -\text{II}$ donc $\text{no}(\text{S}) = +\text{II}$.

Si on considère que deux des quatre atomes de soufre ont un nombre d'oxydation de $+\text{II}$, et les deux autres ont un nombre d'oxydations de $\overline{\text{O}}$ (oui, c'est un zéro en chiffres romains). Dans ce cas, l'équation sur les nombres d'oxydations est bien vérifiée.

2 Dosage potentiométrique par manganimétrie

On réalise une pile $\oplus \text{Pt} | \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} || \text{Ag}^+ | \text{AgCl} \ominus$. On applique la loi de Nernst au couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$:

$$U = E^\circ + \frac{RT}{\mathcal{F}} (\ln 10) \cdot \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right).$$

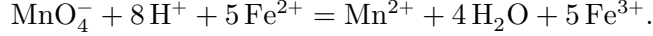
À l'équivalence, on a $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$, donc $U(v_{\text{éq}}) = E^\circ$.

À la demi-équivalence, on a $U(v_{\text{éq}}/2) = E^\circ - RT \ln 2 / \mathcal{F}$.
À la double-équivalence, on a $U(2v_{\text{éq}}) = E^\circ + RT \ln 2 / \mathcal{F}$.

Dans le dosage, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ interviennent. Leurs demi-équations sont

- (1) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$,
- (2) $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$.

L'équation bilan du dosage est donc (1) - 5 · (2) :



À l'équivalence, on a $n(\text{Fe}^{2+})/5 = n(\text{MnO}_4^-)$, donc

$$[\text{MnO}_4^-] = [\text{Fe}^{2+}] \cdot \frac{v_0}{v_{\text{éq}}}.$$

Ainsi, par composition des incertitudes, on a

$$\frac{u([\text{MnO}_4^-])}{[\text{MnO}_4^-]} = \sqrt{\left(\frac{u([\text{Fe}^{2+}])}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)^2 + \left(\frac{u(v_0)}{v_0} \right)^2 + \left(\frac{u(v_{\text{éq}})}{v_{\text{éq}}} \right)^2}.$$

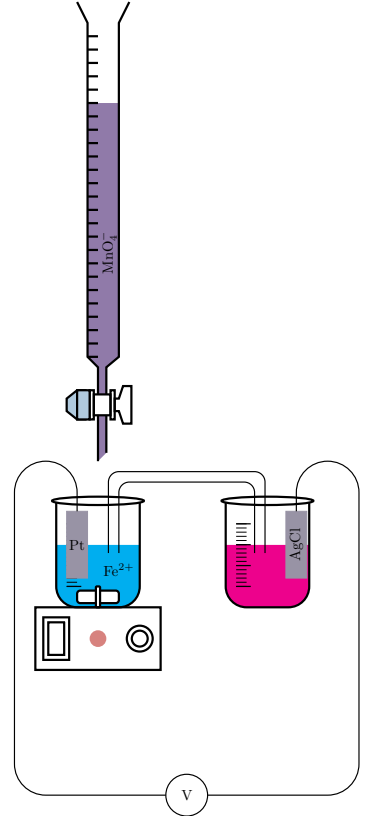


FIGURE 1

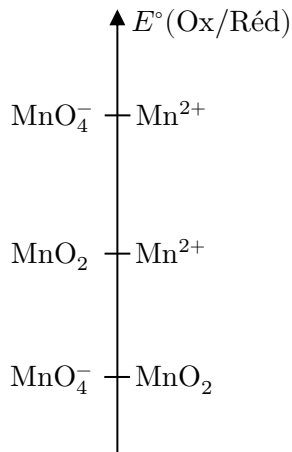


FIGURE 2

On a $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 0,59$. En effet,

$$\begin{aligned} E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) &= V_{\text{MnO}_2} - V_{\text{MnO}_4^-} + V_{\text{Mn}^{2+}} - V_{\text{Mn}^{2+}} \\ &= E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 0,28 \end{aligned}$$

L'ion permanganate MnO_4^- n'est pas stable dans l'eau, car il oxyde l'eau en dioxygène.