

Dosage redox : TPN°10**Dosage des ions fer(II) par une solution titrée de KMnO_4**

Dans ce TP nous allons étudier le dosage des ions fer (II) d'une solution de sel de Mohr par une solution de permanganate de potassium qu'il faudra d'abord étalonner.

Sous sa forme solide, le sel de Mohr correspond à la formule stoechiométrique suivante :

$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot p \text{ H}_2\text{O}$ ($p=6$ mais peut dépendre du degré d'hydratation)

Données :

$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51\text{V}$; $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23\text{V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{V}$; $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44\text{V}$

I La solution de permanganate de potassium KMnO_4

<http://www.societechimiquedefrance.fr/Permanganate-de-potassium.html>

I-1- Stabilité de la solution

Questions :

Montrer qu'une solution aqueuse acidifiée d'ions permanganate MnO_4^- n'est thermodynamiquement pas stable à 25°C car les ions MnO_4^- sont trop oxydants pour exister dans l'eau. Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction susceptible de se produire en milieu acide.

En réalité la réduction des ions permanganates par l'eau est suffisamment lente pour qu'une telle solution puisse se conserver. (baisse du titre de 0,2% en 6 mois si conservée à l'obscurité à pH neutre ; acidification par H_2SO_4 au dernier moment)

I-2- Etalonnage d'une solution de KMnO_4

Il s'agit de déterminer la concentration C de la solution en ions permanganates.

Pour étalonner une telle solution oxydante on utilisera une technique classique consistant en **un titrage colorimétrique d'un étalon primaire réducteur pesé** :

Il s'agit de doser par cette solution de permanganate, **une quantité m_0 (à déterminer en fonction de C)** d'oxalate de sodium $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (s) (étalon primaire réducteur : solide stable, non hygroscopique, disponible avec une bonne pureté), en présence d'acide sulfurique.

Compte tenu de la taille de la burette (25 mL) et de la précision voulue, la masse m_0 sera choisie de sorte que le volume équivalent de MnO_4^- versé soit environ 20 mL ; on a ainsi une masse assez grande que l'on peut peser avec une balance de précision et un volume équivalent attendu assez grand pour obtenir une bonne précision.

Questions :

Ecrire la réaction support du dosage. Comment définit-on l'équivalence ?

Déterminer la masse d'oxalate de potassium m_0 à peser (prise d'essai) en fonction de la concentration de la solution de permanganate à étalonner. AN si $C \approx 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.

Attention on doit tenir compte de la pureté ($p < 100\%$) de l'étalon primaire utilisé qui est indiquée sur le flacon.

AN : $C(\text{KMnO}_4) \approx 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$

Couples redox mis en jeu : $(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})$ et $(\text{CO}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$

Acide oxalique : HOOC-COOH : $\text{pK}_{a1}=1,3$, $\text{pK}_{a2}=4,3$

Oxalate de sodium : $M=134,01 \text{ g.mol}^{-1}$; Pureté disponible : 99,5 %

I-3- Détermination de la concentration de KMnO_4

a) Donner la formule permettant de calculer la concentration C de la solution d'ions permanganates.

b) Estimation de l'incertitude type composée : type B

En tenant compte de la propagation des incertitudes, donner la formule permettant une estimation de type B de $u(C)/C$

Liste des incertitudes-types à envisager pour le calcul de l'incertitude-type composée :

- Masse m_0 de la prise d'essai :

Lors de la mesure de m_0 il y a eu en réalité 2 mesures de masse puisqu'une tare du contenant a été effectuée : $u(m_0) = \sqrt{2 u(balance)^2}$

Avec $u(balance) = \frac{1/2 \text{ digit}}{\sqrt{3}}$ où 1 digit = 0,1 mg pour la balance de précision

Ou $u(balance) = \frac{t}{\sqrt{3}}$ si le fabricant indique une tolérance

- Pureté : si $p = 99,5\%$ soit $p = 0,995$ on considère $u(p) = \frac{0,005}{\sqrt{3}}$
- De la détermination du volume équivalent : $u(V_{eq}) = 0,05 \text{ mL}$ à la goutte près ou plus selon votre appréciation en fonction de la reproductibilité de votre dosage.

Voir dans votre poly de TP, le document sur l'estimation des incertitudes, pour de plus amples renseignements ; notamment pour la justification du résultat admis : $u(V_{eq}) \geq V(\text{une goutte})$

Si la technique utilisée pour déterminer V_{eq} est imprécise et ne permet pas un résultat à la goutte près ou si le dosage n'est pas reproductible (valeurs de V_{eq} ou C non concordantes), il faut augmenter $u(V_{eq})$ au vu des résultats.

I 4 Mode opératoire : Il faudra réaliser au moins deux dosages concordants.

Dans une coupelle plastique, peser approximativement la masse m_0 de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (s) souhaitée puis introduire le solide dans un bécher de 100 mL préalablement taré sur la balance de précision, en déduire la masse précise m_0 de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (s) dans le bécher : cette masse m_0 constitue votre prise d'essai.

Ajouter environ 20 mL d'eau distillée puis 2 mL d' H_2SO_4 concentré (40 gouttes).

La solution de permanganate à étalonner est placée dans la burette.

Couler environ 5 mL de permanganate ; attendre en observant le bécher : la réaction est auto-catalysée par les ions Mn^{2+} : noter le changement de couleur progressif.

(à défaut de l'avoir vu en direct <https://www.youtube.com/watch?v=gMFB6YbEDQo>)

Poursuivre le dosage jusqu'à repérer le volume équivalent par la persistance de la coloration violette du permanganate.

I 5 Résultats des manipulations : KMnO_4 à étalonner environ $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$

Un binôme a effectué deux dosages et a obtenu les résultats suivants :

1^{er} dosage un peu rapide : $m_0 = 0,1329 \text{ g}$ et $20,0 \leq V_{\text{eq}} \leq 20,4 \text{ mL}$

2^{ème} dosage lent : $m_0 = 0,1397 \text{ g}$ et $V_{\text{eq}} = 20,8 \text{ mL}$ à la goutte près

Faire un tableau présentant les résultats

| Mesurande | Estimateur | Incertitude type | Calcul | Résultat | Importance |
|--------------------------------------|------------|--------------------|--------|----------|------------|
| m_0 | | $u(m_0)$ | | | |
| p | | $u(p)$ | | | |
| V_{eq} | | $u(V_{\text{eq}})$ | | | |
| C | | | | | |
| Résultat final $C \pm U(C)$ à 95% | | | | | |

On pourra utiliser la calculatrice pour effectuer les calculs ou utiliser le logiciel GUM_MC (à télécharger sur <http://jeanmarie.biansan.free.fr/logiciel.html>)

Les deux dosages sont-ils concordants ? Conclure sur la précision de la concentration de la solution de permanganate qui est désormais étalonnée.

II Dosage d'une solution de sel de Mohr

I-1- Stabilité d'une solution d'ions Fe^{2+} .

Questions :

Montrer qu'une solution d'ions ferreux Fe^{2+} n'est thermodynamiquement pas stable dans l'eau aérée à 25°C ; justifier que l'on puisse la conserver si on lui rajoute des morceaux de fer, mais que sa concentration ne reste pas stable.

Calculer les valeurs des constantes d'équilibre des réactions susceptibles de se produire.

Couples redox mis en jeu : $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ puis $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et Fe^{2+}/Fe

Le sel de Mohr $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ permet de réaliser des solutions d'ions $\text{Fe}(\text{II})$ plus stable car le milieu est acidifié par les ions ammoniums ce qui rends les ions $\text{Fe}(\text{II})$ moins réducteurs.

(cf diagramme potentiel pH, à la fin de l'année)

I-2- Dosage des ions fer(II) par une solution titrée de KMnO_4

On veut doser une solution de sel de Mohr (environ 0,02 mol.L⁻¹ en ions fer(II)) par la solution titrée de KMnO_4 .

Questions :

Ecrire la réaction support du dosage en milieu acide, calculer sa constante d'équilibre à 25°C.

Montrer qu'on peut réaliser un dosage colorimétrique en expliquant la manière dont on repèrera l'équivalence. Vérifier qu'une prise d'essai de 50 mL permettra d'obtenir une équivalence aux alentours de 10 mL de titrant versé.

Mode opératoire :

On dose 50 mL de la solution de sel de Mohr par la solution préalablement titrée de KMnO_4 acidifiée par 1 mL d' H_2SO_4 concentré (20 gouttes).

La prise d'essai est mesurée avec une fiole jaugée de 50 mL et de tolérance 0,05 mL.

Dosage colorimétrique rapide :

Faire un dosage colorimétrique rapide pour vérifier la position de l'équivalence.

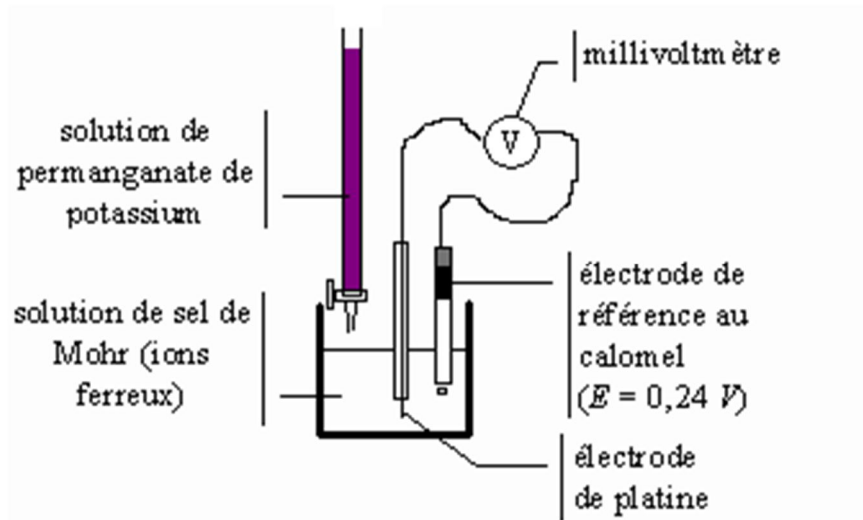
<https://www.youtube.com/watch?v=vVOK5ooOzSY> **(lire les commentaires)**

<https://www.youtube.com/watch?v=QnsJXMUSsA>

Dosage potentiométrique

Faire ensuite un dosage potentiométrique en mesurant le potentiel d'une électrode de Pt plongeant dans la solution par rapport à une électrode de référence de type ECS.

*Additionner MnO_4^- mL par mL de 0 à 20 mL en notant $\Delta E=f(V)$; **on resserrera les mesures autour du point d'équivalence** afin de faire un tracé précis aux alentours de l'équivalence.*



II 3 Résultats expérimentaux :

| | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| V (mL) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 8,5 | 9 | 9,2 | 9,4 | 9,6 |
| ΔE (mV) | 390 | 420 | 435 | 450 | 460 | 470 | 480 | 490 | 500 | 510 | 520 | 530 | 535 | 540 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| V (mL) | 9,8 | 9,9 | 10 | 10,1 | 10,2 | 10,3 | 10,5 | 10,8 | 11 | 11,5 | 12 | 13 | 14 | 17 | 20 |
| ΔE (mV) | 550 | 560 | 575 | 600 | 665 | 1015 | 1040 | 1060 | 1065 | 1080 | 1085 | 1100 | 1105 | 1110 | 1120 |

Exploitation expérimentale :

Tracer la courbe expérimentale $E(\text{Pt}) = \Delta E + E_{\text{ECS}} = f(V)$ en utilisant un logiciel de traitement de données afin de pouvoir visualiser aussi sa courbe dérivée et sa dérivée seconde.

Sur la page suivante :

<https://jean-michel-millet.pagesperso-orange.fr/>

Vous pouvez télécharger Regressi qui donne de bons résultats ; il est surtout très pratique car il dispose d'un pointeur qui permet la lecture facile des coordonnées de n'importe quel point sur les courbes.

Repérage de l'équivalence :

Notre objectif est de déterminer V_{eq} , volume de fin de titrage, volume à partir duquel les ions MnO_4^- sont en excès : on peut utiliser la verticalité du saut et considérer que l'intersection de la dérivée seconde avec l'axe des abscisses donne V_{eq} .

Pour évaluer l'incertitude de détermination de V_{eq} à partir de la courbe expérimentale, on considère usuellement que l'incertitude type correspond à la largeur à mi-hauteur du pic de la dérivée.

Déterminer V_{eq} et $u(V_{\text{eq}})$; en déduire $C_{\text{Fe}^{2+}}$ puis évaluer l'incertitude de détermination de type B sur cette concentration. Faire un tableau présentant les résultats

Les résultats d'un groupe d'élève (8 binômes) sont donnés ci-après en mol.L^{-1} .

| | | | | | | | | |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $C(\text{Fe}^{2+})$ | 0,0186 | 0,0208 | 0,0188 | 0,0219 | 0,0174 | 0,0182 | 0,0207 | 0,0217 |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|

En déduire une valeur moyenne de $C_{\text{Fe}^{2+}}$ puis évaluer l'incertitude de détermination de type A sur cette concentration. Confronter avec le résultat expérimental proposé précédemment.

Cette année là, l'étude statistique réalisée sur les résultats de 33 groupes avait donné pour un niveau de confiance 95% :

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,0198 \pm 0,0004 \text{ mol.L}^{-1} \text{ c'est-à-dire } 0,0194 < C_{\text{Fe}^{2+}} < 0,0202 \text{ mol.L}^{-1}$$

Confronter tous ces résultats.

II-4- Etude théorique du dosage potentiométrique

Vous pourrez contrôler vos réponses en vous inspirant de la vidéo suivante :

<https://www.youtube.com/watch?v=sCNlzxibAHE>

Elle traite cependant du dosage des ions Fe^{2+} par les ions dichromates $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ mais le principe est exactement le même !

1°) Faire un bilan de quantité de matière avant et après l'équivalence en présentant les résultats dans un tableau. On introduira la variable d'avancement du dosage $x = \frac{V_{\text{MnO}_4^-}}{V_{\text{eq}}}$

2°) En déduire les expressions du potentiel de l'électrode de platine (E_{Pt}) pour $0 < x < 1$ et $x > 1$.

3°) Que vaut E_{Pt} pour $x = 0,5$? Justifier que l'on a réalisé ainsi un tampon rédox.

Que vaut E_{Pt} pour $x = 2,0$?

4°) A partir du bilan de matière à l'équivalence et en écrivant l'égalité des potentiels des deux couples, déterminer E_{Pt} pour $x = 1,0$.

D'après le résultat établi à la question 4°) on remarque que la courbe de dosage n'est pas symétrique par rapport au point équivalent ce qui justifie que l'assimilation du point équivalent au point d'inflexion de la courbe (maximum de la dérivée, zéro de la dérivée seconde) pose un problème méthodologique ; cependant la verticalité du saut est telle que l'erreur systématique due à cette méthode de détermination de V_{eq} , abscisse du point équivalent, est limitée. Il en serait tout autrement si l'on voulait déterminer l'ordonnée du point équivalent.

5°) A partir des parties plates de la courbe $E(\text{Pt}) = \Delta E + E_{\text{ECS}} = f(V)$ proposer des valeurs expérimentales des potentiels standards des deux couples impliqués.

A posteriori, grâce aux concentrations précises et aux potentiels standards tabulés, on peut aussi superposer la courbe théorique à la courbe expérimentale obtenue lors du TP.

On constate que la courbe expérimentale est plus basse que la courbe théorique !

Avant l'équivalence, le milieu est fortement concentré en ions sulfates en raison de l'utilisation de l'acide sulfurique pour acidifier le milieu. Il y a alors complexation des ions métalliques dans le milieu, ce qui abaisse le pouvoir oxydant du couple [fer(III) / fer(II)] et est responsable de l'abaissement de la courbe de dosage effective par rapport à la courbe modélisée pour laquelle on n'a pas pris en compte ce phénomène.

Après l'équivalence, l'écart constaté provient du fait que l'on est hors du domaine de stabilité thermodynamique de l'eau : l'interprétation fait intervenir la notion de potentiel mixte qui sera explicitée en 2nde année.

6°) Calculer le potentiel standard apparent du couple Fe(III)/Fe(II) en milieu sulfate, compte tenu de la complexation des ions métalliques :

Données : constante de stabilité de $\text{Fe}(\text{SO}_4)_{(\text{aq})}$ $\log \beta_1^{\text{II}} = 2,3$ et $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+ \log \beta_1^{\text{III}} = 4,2$

A la fin du dosage, il ne faut pas laisser tremper les électrodes inutilement dans la solution : en effet on constate sinon que l'ECS se colore en rouge au niveau du fritté, coloration rouge qu'on retrouve d'ailleurs sur les parois du bécher. Pour enlever cette coloration rouge il faut frotter le bécher avec l'écouvillon, on peut aussi rincer le bécher avec un peu de solution de sel de Mohr.

7°) Montrer que la coloration rouge est due à la formation de $\text{MnO}_2(\text{s})$ qui se produit par amphotérisation ; justifier la méthode proposée pour nettoyer. Expliquer pourquoi cette réaction justifie aussi que le dosage inverse n'est pas possible (MnO_4^- dans le bécher, Fe^{2+} dans la burette !).

Donnée supplémentaire : $E^\circ(\text{MnO}_2(\text{s})/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$