


Objectifs :

- Réaliser des titrages mettant en jeu les propriétés oxydantes du diiode $I_{2(aq)}$ et de l'ion permanganate MnO_4^- .
- Exploiter un dosage potentiométrique pour déterminer des potentiels standard d'oxydoréduction.

Capacités mises en œuvre :

- 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).
- Proposer ou justifier le protocole d'un titrage à l'aide de données fournies ou à rechercher.
- Exploiter une courbe de titrage pour déterminer la concentration en espèce titrée.

Matériel :

- solutions titrantes de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration $c_{S_2O_3} = 1,000(5) \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, solution ferreuse de sel de Mohr de concentration $c_{Fe} = 5,000(3) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, acide sulfurique concentré , papier pH,
- solution de permanganate de potassium $KMnO_4$ de concentration $c_{MnO_4} \approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, solution de diiode $I_{2(aq)}$ de concentration $c_{I_2} \approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
- burettes de 25 mL, béchers, électrode de référence et électrode de platine, millivoltmètre haute impédance,
- logiciel *Atelier Scientifique*,
- thermomètres.

Données :**Propriétés rédox**

couple	MnO_4^-/Mn^{2+}	$MnO_{2(s)}/Mn^{2+}$	Fe^{3+}/Fe^{2+}	$I_{2(aq)}/I^-$	$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$
$E^\circ (\text{Ox}/\text{Red})$	1,51 V	1,23 V	0,77 V	0,62 V	0,09 V

Masses molaires

élément	H	C	O	Na	Fe	S	I
$M(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	1,01	12,01	16,00	22,99	55,85	32,07	126,90

Potentiel des électrodes de référence à 25 °C • $E_r \left(\text{Hg}_{(l)}/\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} \right) = 0,244 \text{ V}$ (décroît de 0,003 V quand θ croît de 5 °C),

- $E_r \left(\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)} \right) = 0,199 \text{ V}$ (décroît de 0,005 V quand θ croît de 5 °C)

On veillera à noter la précision de la verrerie utilisée, pour déterminer la précision des dosages. Chaque groupe notera au tableau les valeurs mesurées. On comparera l'écart-type de l'ensemble des valeurs à l'incertitude estimée.

On indiquera l'équation bilan de chaque réaction de dosage et on calculera la valeur de sa constante.

I Dosage colorimétrique par iodométrie

Le diiode $I_{2(aq)}$ est un bon oxydant ($E^\circ(I_{2(aq)}/I^-) = 0,62 \text{ V}$). Une solution de diiode est colorée (jaune) mais pour une solution diluée, la différence avec une solution d'ions iodure I^- est trop peu marquée pour être utilisable en colorimétrie. On dispose cependant du *test à l'empois d'amidon*.

I.1 Test à l'empois d'amidon**Protocole :**

- Préparer dans un demi tube à essai une solution très diluée d'eau iodée (eau distillée + une goutte de solution de diiode).
- Ajouter une goutte d'empois d'amidon¹.
- Rajouter quelques gouttes de thiosulfate de sodium jusqu'à disparition de la coloration.

Questions :

En déduire que l'empois d'amidon permet de distinguer des traces d'iode au degré d'oxydation **0** mais non au degré d'oxydation **-I**.

I.2 Dosage

On dose une solution de diiode par une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$), un bon réducteur aqueux.

Protocole :

- Placer dans le bécher un volume 20,00 mL de la solution de diiode.
- Placer dans la burette la solution décimolaire de thiosulfate de sodium.
- Vider lentement la burette. Quand la coloration jaune a presque disparu, ajouter une ou deux gouttes d'empois d'amidon.
- Continuer l'addition de thiosulfate jusqu'au volume équivalent V_{eq3} caractérisé par la disparition de toute trace bleue. On aura intérêt à placer un papier ou tissu blanc sous le bécher, voire à placer un bécher d'eau distillée à côté du bécher de réaction pour apprécier facilement le changement de couleur à l'équivalence.

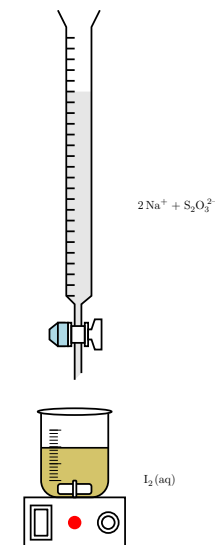
Exploitation :

Écrire les $\frac{1}{2}$ -équations et la réaction de dosage. En déduire la concentration c_3 et la précision relative $\Delta c_3 / c_3$ de la solution de diiode.

Questions :

Quel problème pose l'équilibrage de la $\frac{1}{2}$ -équation du couple $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ à l'aide des nombres d'oxydation ? Résoudre ce problème en considérant que seuls deux des quatre atomes de S voient leur nombre d'oxydation changer lors de la réduction de $S_4O_6^{2-}$.

¹ polysaccharide de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$.



II Dosage potentiométrique par manganimétrie

L'ion permanganate MnO_4^- est souvent utilisé en dosage rédox car c'est un bon oxydant en milieu acide : $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$. Il est de plus coloré (violet) alors que l'ion réducteur associé, Mn^{2+} , est incolore en solution aqueuse. Le couple est donc utilisable pour des dosages colorimétriques.

II.1 Principe

On suit l'évolution du potentiel d'électrode des couples présents en solution au cours du dosage en mesurant, à l'aide d'un millivoltmètre haute impédance, la force électromotrice U de la pile formée par :

- électrode de platine plongeant dans le b cher de réaction : $1/2$ pile de 3^e espèce,
-  lectrode de référence de 2^e espèce :  lectrode au chlorure d'argent ou au calomel saturé

On réalisera l'acquisition semi-automatique du potentiel en utilisant le logiciel Graphe2D configuré en voltmètre.

II.2 Dosage des ions permanganate MnO_4^- par les ions Fe^{2+}

On oxyde ici, en milieu acide, les ions ferreux Fe^{2+} (couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) par les ions permanganate.

Protocole :

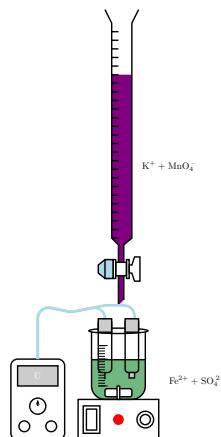
- Placer la solution de permanganate dans la burette.
- Placer dans le b cher un volume 20,00 mL (prélevé à la pipette jaugée) de solution de sulfate de fer, environ 40 mL d'eau distillée et environ 3 mL d'acide sulfurique concentré.
- Placer également un thermomètre dans le mélange réactionnel on notera sa valeur au cours du dosage, en surveillant une éventuelle évolution.
- Verser mL par mL et mesurer en chaque point la tension U . Resserrer les points quand les variations de U avec le volume V vers  deviennent plus rapides. Poursuivre le dosage jusqu'à un volume double de celui à l'équivalence (double équivalence).
-   l'issue du dosage, mesurer le pH de la solution au papier pH. On en prélèvera une petite quantité qu'on décolorera par ajout d'ions Fe^{2+} .

Exploitation :

- Déterminer le volume équivalent V_{eq} .
- Déterminer les valeurs de la tension U à l'équivalence, à la demi-équivalence et à la double équivalence, notées respectivement U_{eq} , $U_{1/2eq}$ et U_{2eq} .

Questions :

-  crire les $1/2$ réactions des couples intervenant ainsi que l'équation bilan du dosage. En déduire la concentration $c_{\text{MnO}_4^-}$ ainsi que la précision relative $\Delta c_{\text{MnO}_4^-}/c_{\text{MnO}_4^-}$ sur sa détermination.



- Pourquoi ne peut-on pas utiliser ici la méthode des tangentes pour déterminer V_{eq} ?
- Il existe une autre espèce contenant l'élément Mn, il s'agit de $\text{MnO}_{2(s)}$. Classer les couples $(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$, $(\text{MnO}_{2(s)}/\text{Mn}^{2+})$ et $(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2)$ selon leur pouvoir oxydant (on sera amené à calculer $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_{2(s)})$ en fonction des données). En déduire pourquoi on place le permanganate dans la burette et justifier qu'on doit bien considérer le couple $(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$
 - L'ion MnO_4^- est-il stable dans l'eau ? Peut-on alors utiliser la formule de Nernst pour exprimer le potentiel d'électrode du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$?
 - En supposant malgré tout qu'il est légitime d'utiliser la formule de Nernst, justifier que le pouvoir oxydant de MnO_4^- varie avec le pH. Justifier qu'on travaille en milieu acide.
- Dresser le tableau d'avancement. En déduire les expressions, en fonction des potentiels standard des couples intervenant de la tension U à la $1/2$ -équivalence, à l'équivalence et à la double équivalence. Calculer ces valeurs de potentiel standard. On n'oubliera pas de tenir compte du potentiel de l'électrode de référence, qu'on calculera en tenant compte de la température du mélange relevée.
- Vérifier l'accord avec les valeurs données. Interpréter, sachant que les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sont complexés par les ions sulfates. Ceux-ci complexent-ils mieux Fe^{2+} ou Fe^{3+} ?