

TP de potentiométrie : éléments de correction

1 Question préparatoire : Fer et dichromate

1. Les nombres d'oxydation des différentes espèces en présence valent :

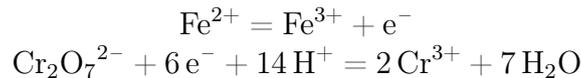
n.o. (Fe/Fe²⁺ = +II

n.o. (Fe/Fe³⁺ = +III

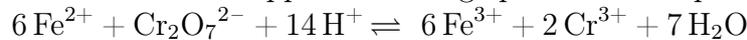
n.o. (Cr/Cr³⁺ = +III

n.o. (Cr/Cr₂O₇²⁻) = +VI

Les demi-équations redox des deux couples Ox/Red s'écrivent donc :



Et l'équation-bilan de la réaction support du dosage potentiométrique s'écrit :



2. La constante d'équilibre de la réaction s'écrit :

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6 [\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^6 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}$$

Or la Loi de Nernst s'écrit pour les deux couples Ox/Red en présence :

$$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} : E_1 = E_1^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} : E_2 = E_2^0 + 0,01 \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

Après remplacement et quelques transformations, on peut réécrire la constante d'équilibre :

$$K = 10^{\frac{E_2^0 - E_1^0}{0,01}}$$

3. On déduit la concentration de sulfate ferreux dans la solution titrée du point équivalent de la courbe de dosage. En effet, à l'équivalence, les ions Fer II et dichromate ont été introduits en quantités stœchiométriques :

$$\frac{n_0 (\text{Fe}^{2+})}{6} = n_E (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

$$\text{ssi } \frac{1}{6} [\text{Fe}^{2+}]_0 V_0 (\text{FeSO}_4) = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] V_E (\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$$

$$\text{ssi } [\text{Fe}^{2+}]_0 = 6 \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] V_E (\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V_0 (\text{FeSO}_4)}$$

On lit sur le graphe du dosage fourni : $V_E = 12 \text{ mL}$. Le volume initial de solution de sulfate ferreux titrée est de $V_0 = 20 \text{ mL}$. En faisant l'hypothèse que la concentration de la solution titrante vaut $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, on trouve : $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

4. Le potentiel standard du couple Fer III / Fer II est donné par le potentiel de la solution à la demi-équivalence ($V(K_2Cr_2O_7) = V_E/2$) :

$$E = E_1^0$$

On lit sur le graphe du dosage à la demi-équivalence : $E - E_{ref} = 0,52 mV$, où $E_{ref} = 0,246 mV$ (électrode au calomel). D'où $E_1^0 = 0,77 mV$ (ce qui correspond à la valeur tabulée).

5. Le potentiel standard du couple dichromate / Chrome III est donné par le potentiel de la solution à la double équivalence ($V(K_2Cr_2O_7) = 2V_E$ et donc $[Cr^{3+}] = [Cr_2O_7^{2-}]/2$) :

$$E = E_2^0 + 0,01 \log \frac{4[Cr_2O_7^{2-}]_{2E}}{[Cr_2O_7^{2-}]_{2E}^2} - 0,14pH$$

$$\text{ssi } E = E_2^0 + 0,01 \log \frac{4(2V_E + V_0)}{[Cr_2O_7^{2-}]_0 V_E} - 0,14pH$$

On lit sur le graphe du dosage à la double équivalence : $E - E_{ref} = 1,12 V$, où $E_{ref} = 0,246 mV$ (électrode au calomel) et $pH = 1,8$. Avec $V_0 = 20 mL$, $V_E = 12 mL$ et $[Cr_2O_7^{2-}]_0 = 0,01 mol/L$. D'où $E_2^0 = 1,57 V$.

Remarque : cette valeur ne correspond pas à la valeur tabulée (1,36 V), j'en déduis que mon hypothèse sur la concentration de la solution titrante est incorrecte...

2 Dosage potentiométrique : sulfate de fer hydraté

a) Les nombres d'oxydation des différentes espèces en présence valent :

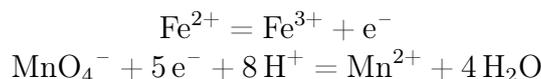
n.o. (Fe/Fe²⁺ = +II

n.o. (Fe/Fe³⁺ = +III

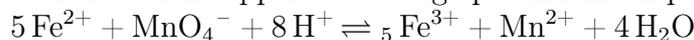
n.o. (Mn/Mn²⁺ = +II

n.o. (Mn/MnO₄⁻) = +VII

Les demi-équations redox des deux couples Ox/Red s'écrivent donc :



Et l'équation-bilan de la réaction support du dosage potentiométrique s'écrit :



b) On déduit la molarité (concentration molaire) de la solution titrée de sulfate ferreux du point équivalent du dosage (cf. vos graphes de dosage). En effet, à l'équivalence, les ions Fer II et permanganate ont été introduits en quantités stœchiométriques :

$$\frac{n_0(Fe^{2+})}{5} = n_E(MnO_4^-)$$

$$\text{ssi } \frac{1}{5}[Fe^{2+}]_0 V_{in}(FeSO_4) = [MnO_4^-] V_E(KMnO_4)$$

$$\text{ssi } [Fe^{2+}]_0 = 5 \frac{[MnO_4^-] V_E(KMnO_4)}{V_{in}(FeSO_4)}$$

Application numérique : avec $V_E = 12 \text{ mL}$ (moyenne approximative de vos résultats), $V_{in} = 20 \text{ mL}$ et $[\text{MnO}_4^-] = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, on trouve : $[\text{Fe}^{2+}] = 9,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

On en déduit la masse de sulfate ferreux anhydre dans la solution de sulfate ferreux titrée (fiolle jaugée 100 mL) :

$$m'(\text{FeSO}_4) = V_0(\text{FeSO}_4) M_{\text{FeSO}_4} [\text{Fe}^{2+}]$$

Application numérique : avec $V_0 = 0,1 \text{ L}$ et $M_{\text{FeSO}_4} = 152 \text{ g/mol}$, on trouve : $m' = 1,50 \text{ g}$.

c) La masse m'' d'eau contenue dans la masse m de sulfate ferreux hydraté pesée vaut :

$$m'' = m - m'$$

Application numérique : $m'' = 1,20 \text{ g}$.

d) Le nombre de moles d'eau cristallisées dans la masse m de sulfate ferreux hydraté peut s'écrire :

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m''}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Application numérique : $n(\text{H}_2\text{O}) = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

On en déduit le nombre n , taux d'hydratation du sulfate ferreux utilisé :

$$n = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{FeSO}_4)} = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{V_0(\text{FeSO}_4) [\text{Fe}^{2+}]}$$

Application numérique : $n = 6,8$.

Pour calcul de l'incertitude sur n il faut exprimer ce nombre en fonction des grandeurs mesurées (et des masses molaires) et propager les incertitudes de mesure :

$$n = \frac{m''}{M_{\text{H}_2\text{O}} V_0(\text{FeSO}_4) [\text{Fe}^{2+}]} = \frac{m - V_0(\text{FeSO}_4) [\text{Fe}^{2+}] M_{\text{FeSO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{O}} V_0(\text{FeSO}_4) [\text{Fe}^{2+}]}$$

$$\text{ssi } n = \frac{m V_{in}(\text{FeSO}_4)}{M_{\text{H}_2\text{O}} V_0(\text{FeSO}_4) 5 [\text{MnO}_4^-] V_E} - \frac{M_{\text{FeSO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Posons $n' = n + M_{\text{FeSO}_4}/M_{\text{H}_2\text{O}}$. Alors $\Delta n = \Delta n'$. Or :

$$\frac{\Delta n'}{n'} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta[\text{MnO}_4^-]}{[\text{MnO}_4^-]} + \frac{\Delta V_{in}}{V_{in}} + \frac{\Delta V_0}{V_0} + \frac{\Delta V_E}{V_E}$$

Estimation des incertitudes de mesure :

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{0,001}{2,7} \quad (\text{balance de précision})$$

$$\frac{\Delta[\text{MnO}_4^-]}{[\text{MnO}_4^-]} = 0,1\% \quad (\text{solution étalonnée})$$

$$\frac{\Delta V_{in}}{V_{in}} = 0,2\% \quad (\text{verrerie jaugée})$$

$$\frac{\Delta V_0}{V_0} = 0,2\% \quad (\text{verrerie jaugée})$$

$$\frac{\Delta V_E}{V_E} = \frac{0,5}{12} \quad (\text{burette graduée, détermination graphique})$$

D'où une incertitude globale sur le nombre n : $\Delta n = 0,7$.

Le domaine d'incertitude sur le résultat final inclut bien un nombre entier :

$$n = 6,8 \pm 0,7$$

e) On déduit les potentiels standard des deux couples des potentiels mesurés à la demi-équivalence et à la double équivalence.

À la demi-équivalence :

$$V(\text{KMnO}_4) = \frac{V_E}{2} \quad ; \quad [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] \quad ; \quad E_1^0 = E_{mes,E/2} + E_{ref}$$

À la double équivalence :

$$V(\text{KMnO}_4) = 2V_E \quad ; \quad [\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] \quad ; \quad E_2^0 = E_{mes,2E} + E_{ref} + \frac{0,06}{8} pH_{2E}$$

où $E_{ref} = 210 \text{ mV}$ est le potentiel de l'électrode redox utilisée en TP, E_{mes} est la valeur lue sur le voltmètre, et E_1^0 (resp. E_2^0) est le potentiel standard du couple du fer (resp. du manganèse).