

TP G : Potentiométrie REDOX

Dosage de Fe^{2+} par MnO_4^-

Détermination de constantes d'équilibre par mesure de fem de piles

Contrairement au **TP C1** où nous forçons des déplacements chimiques irréversibles par un déséquilibre électrique extérieur (dont nous mesurons simultanément les intensités non nulles), nous nous proposons ici de réaliser des mesures de potentiel de solution (ou de différence de potentiel entre deux compartiments) sans véritable échange énergétique avec l'opérateur électrique. Les mesures sont soit des mesures de fem (déséquilibre quasi-figé par le lien « voltmètre » (partie II)) ou de valeurs de potentiel lorsque l'équilibre chimique est retrouvé après chaque ajout (dosage potentiométrique de la partie I)

Nous commencerons par poser quelques repères théoriques quantitatifs concernant le dosage potentiométrique envisagé grâce au logiciel de simulation ChimGéné™

I. Titrage potentiométrique d'une solution de sel de Mohr par une solution de permanganate de potassium.

a. Travail préparatoire : repères théoriques graphiques et numériques

Cliquer sur l'icône de raccourci de ChimGéné™ sur le bureau.

Choisir : **Chimie des solutions / potentiel-pH / Collection**

Dans le dossier « Exemple », choisir « diagramme potentiel-pH Fer - Permanganate » et valider en cliquant « Utiliser la sélection en cours »

Laisser la valeur de 0,1M pour le fer (sous toutes ses formes) et choisir une concentration de $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} = C_0$ pour le manganèse (sous toutes ses formes). Tracer les courbes du diagramme pour des pH entre 0 et 4 et des potentiels E de solution de -2 à +1,5V. Repositionnez éventuellement les formes des entités clairement dans leur domaines et imprimer cette zone de diagramme de Pourbaix.

Ecrire l'équation-bilan globale de la réaction de dosage à pH=1 et donner numériquement sa constante d'équilibre. Interpréter le caractère quantitatif de la réaction de dosage par la superposition des diagrammes.

Ecrire à nouveau l'équation-bilan globale de la réaction de dosage à pH=3 et donner numériquement sa constante d'équilibre.

Passer en mode « **Dosage** »

Cliquer successivement : Collection/ Dosage Redox/Dosage de Fe^{2+} par MnO_4^- / Utiliser la sélection en cours

Passer les concentrations de MnO_4^- à $C_0=0.02 \text{ mol/l}$ et de Fe^{2+} à 0.08 mol/l par exemple.

Cliquer : Simulation étudiée / Constantes d'équilibre/ Oxydoréduction pour aller modifier la valeur du potentiel « standard » du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en la corrigeant à 0,68V en milieu sulfurique. Valider, visualiser et imprimer cet exemple de courbe théorique de titrage potentiométrique.

Après avoir repéré le volume théorique v_{eq} à verser à l'équivalence (dans les conditions arbitraires précédentes !), cliquer « Calcul ponctuel » pour noter les valeurs du potentiel de solution E et les égalités éventuelles de certaines concentrations aux trois volumes : $v_{\text{eq}}/2$, v_{eq} et $2 \cdot v_{\text{eq}}$

Que constatez-vous ?

Montrer que le potentiel E de la solution avant l'équivalence ($v < v_{\text{eq}}$) peut s'écrire sous la forme :

$$E_{\text{sol}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \cdot \log_{10} \left(\frac{v}{v_{\text{eq}} - v} \right)$$

Cette expression est-elle utilisable à l'équivalence ?

Après avoir donné les deux expressions littérales du potentiel de la solution par l'un et l'autre des deux couples redox présents et en notant « epsilon » ε la quantité de MnO_4^- à l'équivalence, en déduire la valeur du potentiel de notre solution à l'équivalence. Est-ce conforme à la proposition du logiciel ? Envisagez-vous de confirmer cette valeur lors du titrage ? En déduire également que le pH devra être mesuré pour confirmer les valeurs de potentiel mesurées depuis l'équivalence.

b. Titrage expérimental

Quelles électrodes envisagez-vous pour ce titrage potentiométrique ?

Les milieux étant particulièrement acides, on protégera l'électrode de référence (calomel saturé $E_{\text{ECS}}=0,245\text{V}$) par une allonge contenant une solution de chlorure de potassium.

On pipette un volume précis de $v_0=10\text{ ml}$ de solution de sel de Mohr ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2,6\text{H}_2\text{O}$)

Estimez approximativement le pH de départ avec un petit morceau de ruban de papier pH.

Après descente des électrodes, on complétera à l'eau distillée pour noyer les électrodes sans qu'elles ne gênent le barreau aimanté de l'agitateur magnétique.

Hors champ expérimental, on remplit alors la burette de 25 ml de la solution de permanganate de potassium ($C_0=0,02\text{ M}$) et on ajuste. On positionne alors la burette de façon à ce que le jet soit suffisamment éloigné de la périphérie du bécher pour éviter une situation où des gouttes resteraient partiellement sur la paroi.

On commence par verser deux ou trois gouttes pour produire un peu de Mn^{2+} qui joue aussi le rôle de catalyseur dans le mécanisme de la réaction de titrage.

On pourra ensuite commencer l'expérience avec des ajouts de 0,5 ml, mais, dès que l'augmentation de E n'est plus régulière, il faut descendre à 0,1 ml (deux gouttes !). Après l'équivalence (repérable par la couleur persistante) et lorsque le potentiel varie peu, on pourra espacer les ajout de 2ml en 2ml jusqu'à épuisement de la burette.

Estimez approximativement le pH en fin de dosage.

Vous utiliserez le tableur de votre choix pour entrer les valeurs $U(v)$ et tracer la courbe potentiométrique $E(v)$ en vue d'une impression.

Calculer le titre de la solution de sel de Mohr (avec une évaluation de la précision de votre mesure) et la masse de solide que l'on a du vraisemblablement dissoudre par litre d'eau pour sa préparation.

Comparer les potentiels à la demi-équivalence, à l'équivalence et au double de l'équivalence aux valeurs théoriques escomptées.

II. Mesures de constantes d'équilibres par potentiométrie

a. Mesure potentiométrique du produit de solubilité de AgCl

On réalise une pile de concentration avec deux solutions A et B reliées par un pont salin (ponts disponibles sur la paillasse prof) :

- solution A : 10 ml d'une solution de nitrate d'argent 0,04 mol/l + 40 ml de nitrate de potassium
- solution B : 10 ml d'une solution de chlorure de potassium 0,04 mol/l + 40 ml de nitrate de potassium + 2 gouttes de la solution de nitrate d'argent

Faire un schéma de la pile (avec ses polarités). Mesurer sa fem et en déduire le produit de solubilité $K_s(\text{AgCl})$ avec son incertitude.

b. Mesure potentiométrique de la constante de formation du complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

On mesure cette fois la différence de potentiel entre une électrode de cuivre et l'ECS dans l'une puis l'autre des solutions suivantes :

- solution A : 50 ml d'une solution de sulfate de cuivre 0,01 mol/l + 50 ml d'eau distillée
- solution B : 50 ml d'une solution de sulfate de cuivre 0,01 mol/l + 50 ml de NH_3 molaire

Montrer comment en déduire la constante de formation du complexe ammoniacé. L'évaluer avec son incertitude et comparer à une valeur tabulée (ou vue en TD !)