

## TP 23 - DOSAGE SUIVI PAR MESURE DE POTENTIEL

Le but du TP que vous allez effectuer aujourd'hui est d'utiliser une réaction d'oxydoréduction comme support d'un dosage. De la même manière que lors d'un dosage acido-basique la mesure du  $pH$  en fonction du volume de solution titrante versé permet de trouver le volume équivalent, nous allons mesurer le potentiel d'une électrode en fonction du volume de solution titrante. Le traitement de ces données nous permettra alors de déterminer la concentration de la solution titrée.

Vous allez dans ce TP utiliser une solution de permanganate de potassium de concentration connue afin de déterminer la concentration en ions fer II d'une solution de sel de Mohr.

### I Dosage

#### I.1 Principes

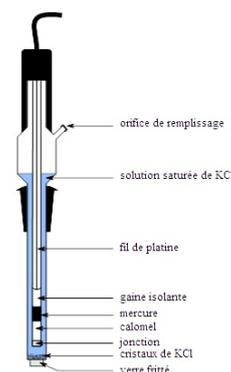
##### Objectifs :

- Suivre un dosage par mesure de potentiel.

On va doser  $V_1 = 10$  mL d'une solution de sel de Mohr contenant des ions ferreux (appelés aussi ions fer II) à une concentration inconnue  $c_1$ . La solution titrante sera une solution de permanganate de potassium  $KMnO_4$  (en solution  $K^+$  et  $MnO_4^-$ ) de concentration  $c = 0,020$  mol/L et de volume versé noté  $V$ . On relèvera le potentiel de la solution en mesurant la tension  $U$  entre l'électrode de platine qui trempe dans la solution et l'électrode au calomel saturé (ECS).

##### Indications :

- Une électrode au calomel saturé est une électrode constituée d'un fil de platine en contact avec du mercure ( $Hg$ ) et du calomel ( $Hg_2Cl_2$ ) qui est lui-même en contact avec une solution de  $KCl$  saturée.
- Tant que la solution de  $KCl$  est saturée (ce dont on s'assure par la présence de cristaux de  $KCl$  au fond de l'électrode), le potentiel de l'ECS est fixé, et à  $25^\circ C$  on a  $E_{ECS} = 0,245$  V.



##### Question (I.1.1)

Faire un schéma du dosage. On inclura les deux électrodes, et l'on précisera quelles sont les espèces chimiques présentes dans le bécher et dans la burette.

##### Question (I.1.2)

Ecrire la réaction du dosage.

##### Question (I.1.3)

Justifier rapidement que cette réaction est totale (sans calculer sa constante d'équilibre).

##### Question (I.1.4)

En regardant les solutions présentes dans le bécher et la burette, expliquer comment repérer l'équivalence par colorimétrie.

##### Question (I.1.5)

Donner la valeur du potentiel d'oxydoréduction de la solution  $E$  en fonction de la tension mesurée  $U$ .

#### I.2 Manipulations

##### Question (I.2.1)

Prélever  $V = 10$  mL de solution de sel de Mohr et la verser dans le bécher dosage et ajouter 20 mL d'acide sulfurique. Pourquoi ajoute-t-on de l'acide ?

## Question (I.2.2)

Préparer une burette de permanganate de concentration  $c = 0,020$  mol/L. Réaliser une pile avec l'électrode de platine (pour la solution du dosage) et l'électrode au calomel saturé. Mesurer la différence de potentiel  $U$  à l'aide du voltmètre.

## Question (I.2.3)

Réaliser le dosage en relevant la tension  $U$  tous les 1 mL puis tous les 0,2 mL autour de l'équivalence. On entrera les valeurs dans un tableau *Regressi*. On pensera à noter la valeur du volume équivalent obtenu par colorimétrie.

## Question (I.2.4)

Calculer le potentiel d'oxydoréduction de la solution  $E$  à partir de  $U$  dans *Regressi* et afficher la courbe  $E = f(V)$ .

## II Exploitation des mesures

**Objectifs :**

- Déduire de la mesure du volume équivalent la valeur de la concentration  $c_1$ .
- Exploiter la courbe du potentiel pour mesurer des valeurs de potentiels standard de couples.

**Données**

|           |                   |                   |             |                  |             |                         |
|-----------|-------------------|-------------------|-------------|------------------|-------------|-------------------------|
| Couple    | $MnO_4^-/Mn^{2+}$ | $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ | $Cl_2/Cl^-$ | $SO_4^{2-}/SO_2$ | $NO_3^-/NO$ | $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$ |
| $E^0$ (V) | 1,51              | 0,77              | 1,36        | 0,17             | 0,96        | 2,01                    |

### II.1 Volume équivalent

On repère l'équivalence lors d'un dosage potentiométrique comme l'endroit où on observe un saut de potentiel, donc là où la pente est la plus grande.

## Question (II.1.1)

Déterminer le volume équivalent  $V_{eq}$  et le comparer à la mesure obtenue par colorimétrie.

## Question (II.1.2)

En rappelant la réaction de dosage, déterminer la concentration en ions fer II de la solution de sel de Mohr.

## Question (II.1.3)

En utilisant une échelle de potentiel, justifier pourquoi a t'il été choisi d'ajouter de l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  (diacide fort), mais pas de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique  $HNO_3$  (acide fort) ?

### II.2 Courbe $E = f(V)$

## Question (II.2.1)

Montrer que dans le bécher à l'équilibre à la demi-équivalence  $V_{1/2} = \frac{V_{eq}}{2}$ ,  $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]$ .

## Question (II.2.2)

En déduire que  $E(V_{1/2}) = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ , et mesurer alors  $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ .

## Question (II.2.3)

En déterminant quelles concentrations sont égales à la double équivalence  $V_2 = 2V_{eq}$ , déterminer la valeur théorique de  $E(V_2)$ . Votre valeur expérimentale est-elle en accord avec la théorie ?

## Question (II.2.4)

Montrer que le potentiel à l'équivalence peut se calculer par la formule :

$$6E(V_{eq}) = E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 5E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}),$$

et vérifier votre mesure expérimentale avec cette valeur théorique.

### II.3 Incertitudes

On cherche à déterminer l'incertitude sur la mesure de  $V_{eq}$ .

Question (II.3.1)

On évalue d'abord les incertitudes par une évaluation de type B (1 seule mesure) : à partir des mesures, proposer une évaluation de l'incertitude sur  $V_{eq}$ , en fonction de la méthode choisie (colorimétrie ou potentiométrie). L'incertitude-type est alors l'intervalle divisé par  $\sqrt{3}$ .

Question (II.3.2)

On utilise maintenant un traitement statistique en groupant les mesures de chaque groupe. Calculer alors la valeur moyenne  $\langle V_{eq} \rangle$  et l'écart-type  $\sigma$  des mesures.

Question (II.3.3)

L'évaluation de type A des incertitudes (traitement statistique) dit que l'incertitude est alors  $\sigma/\sqrt{N}$  où  $N$  est le nombre de mesures. Comparez dans cette expérience les valeurs des incertitudes sur  $V_{eq}$  de type A et de type B.