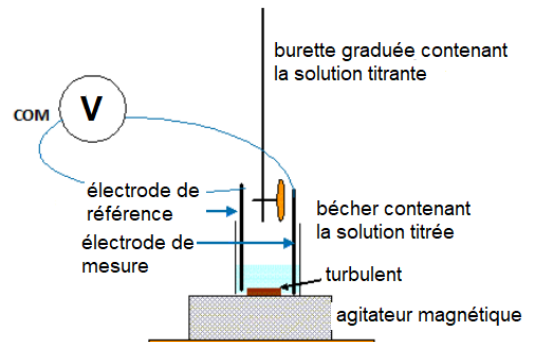


DOC1 : Principe du dosage

• Dans un dosage potentiométrique, comme dans tous les dosages, on verse dans un bécher la solution à titrer et dans la burette la solution titrante.

• On place 2 électrodes dans le bécher :

- **Une électrode « dite de mesure »** (en général une électrode de platine)
- **Une électrode « dite de référence »**. Cette électrode est une demi-pile à part entière, dont le potentiel est connu et reste stable



• **Le système constitue donc une pile :**

- La 1^{ère} demi-pile est constituée par l'électrode de référence
- La 2^{ème} demi-pile est constituée par le fil de platine dans le milieu réactionnel

Remarque : On utilise souvent une électrode combinée dans laquelle sont contenues l'électrode de mesure et l'électrode de référence.

• Un voltmètre mesure la ddp (différence de potentiel) entre les 2 électrodes : $e = E_{\text{mesure}} - E_{\text{référence}}$

Remarque : Dans notre manipulation, l'électrode combinée contient une électrode de mesure, constituée d'un fil de platine, et une électrode de référence constituée d'un fil d'argent.

Le potentiel de l'électrode de référence est $E_{\text{référence}} = 0,199 \text{ V}$

DOC2 : Allure de la courbe

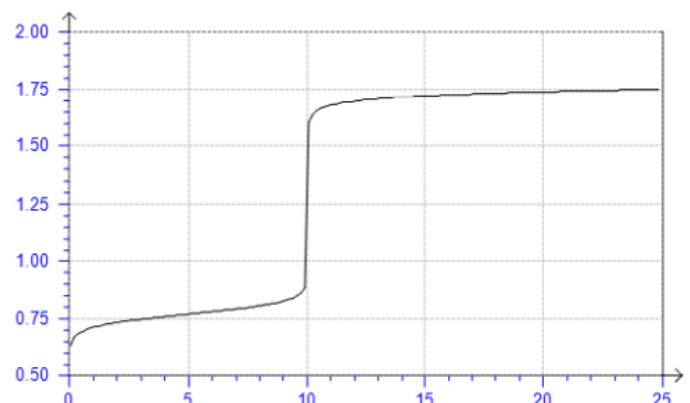
• Lors du TP on relève la ddp entre les 2 électrodes pour chaque ajout de la solution titrante.

On trace ensuite la courbe $e = f(V_{\text{titrante}})$ ou $E_{\text{mesure}} = f(V_{\text{titrante}})$, les deux courbes ne se différencient que par un décalage par rapport à l'origine

• **Avant l'équivalence**, le bécher contient essentiellement l'espèce titrée : **le potentiel de la solution est très proche du potentiel du couple OX/RED contenant l'espèce titrée.**

• **Après l'équivalence**, le bécher ne contient plus de l'espèce titrée, mais il contient l'espèce titrante : **le potentiel de la solution est très proche du potentiel du couple OX/RED contenant l'espèce titrante.**

↳ **Le volume versé à l'équivalence se détermine** grâce à la position du point d'inflexion de la courbe ou à la position du maximum de la courbe dérivée dE/dV



Remarque : On peut appliquer la méthode des tangentes dans un dosage potentiométrique **seulement dans le cas** où les coefficients entre le réactif titrant et le réactif titré sont de 1

DOC3 : Courbe théorique du dosage des ions permanganate par les ions fer II

- Etudions l'exemple du dosage des ions fer Fe^{2+} par les ions permanganate MnO_4^-

$$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} : E^0_1 = 1,51 \text{ V}$$

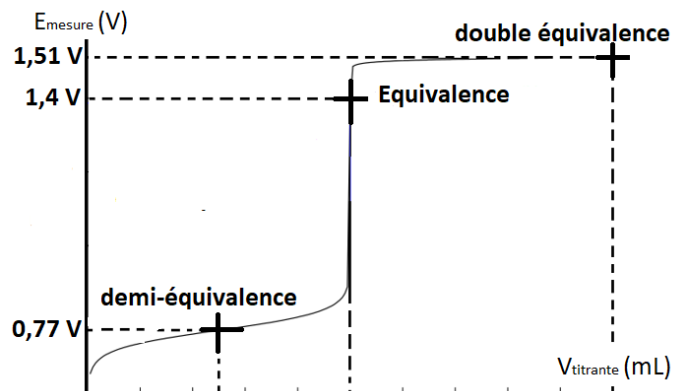
$$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} : E^0_2 = 0,77 \text{ V}$$

↳ On peut montrer que (en théorie) on a

$$E_{\text{demi-équivalence}} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V}$$

$$E_{\text{équivalence}} = \frac{5 \times E^0_{(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})} + E^0_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}}{6} = 1,4 \text{ V}$$

$$E_{\text{double-équivalence}} = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ V}$$



Dosage d'une solution d'ions Fer II

- On dispose d'une solution S_2 de fer II à la concentration supposée de $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- On désire vérifier cette concentration en réalisant un dosage de cette solution par une solution S_1 de permanganate de potassium (MnO_4^- ; K^+) de concentration $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Préparation des solutions

→ Calculer la masse de permanganate de potassium $\text{KMnO}_4(s)$ qu'il faut peser afin de préparer 500 mL de solution de permanganate de potassium à la concentration $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- La solution d'ions fer II est préparée avec du sel de Mohr :

Le sel de Mohr (ainsi nommé en l'honneur du chimiste allemand Karl Friedrich Mohr) ou alun de fer(II), est un solide ionique hydraté de formule chimique $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$.

Le sel de Mohr est couramment utilisé à la place du sulfate de fer(II) FeSO_4 car ils libèrent tous deux des ions ferreux Fe^{2+} en solution mais le sel de Mohr est moins facilement oxydé par l'air que FeSO_4 .

→ Ecrire l'équation de la dissolution du sel de Mohr ; montrer que l'on a $[\text{Fe}^{2+}] = C$

→ Calculer la masse de sel de Mohr qu'il faut peser afin de préparer 250 mL de solution dans laquelle $[\text{Fe}^{2+}] = C_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Etude de la réaction du dosage

→ Ecrire l'équation de la réaction du dosage après avoir écrit les 2 demi-équations électroniques entre les 2 couples $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

→ Exprimer la constante d'équilibre de la réaction K

→ A l'aide de la relation de Nernst, calculer la valeur de cette constante d'équilibre ; peut-on utiliser cette réaction comme support à un dosage ? Justifier

→ Evaluer $V_{1(\text{eq})}$, la valeur du volume de permanganate versé à l'équivalence

Réalisation du dosage

- Réaliser le dosage potentiométrique de 10,0 mL de la solution S_2 d'ions fer par la solution S_1 de permanganate de potassium :

Verser la solution titrante et noter pour chaque volume V_1 versé, la valeur de la ddp « e » entre les électrodes

Attention : Verser la solution titrante de mL en mL mais en s'approchant de l'équivalence, réduire les volumes versés (de 0,5 mL en 0,5 mL) afin d'avoir de nombreuses valeurs vers l'équivalence

→ Tracer la courbe $E_{\text{mesure}} = f(V_1)$

Rappel : $e = E_{\text{mesure}} - E_{\text{référence}} \rightarrow E_{\text{mesure}} (\text{mV}) = e + E_{\text{référence}} = e(\text{mV}) + 199$

→ Tracer la courbe $\frac{dE_{\text{mesure}}}{dV_1} = f(V_1)$ afin de déterminer le volume $V_{1(\text{eq})}$ versé à l'équivalence

→ Déterminer les potentiels à l'équivalence, à la demi-équivalence et au double de l'équivalence.

→ Quelles sont les valeurs théoriques en ces points ? Comment peut-on interpréter la différence entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales ?

→ Calculer la concentration C_2 de la solution S_2 en ions fer II