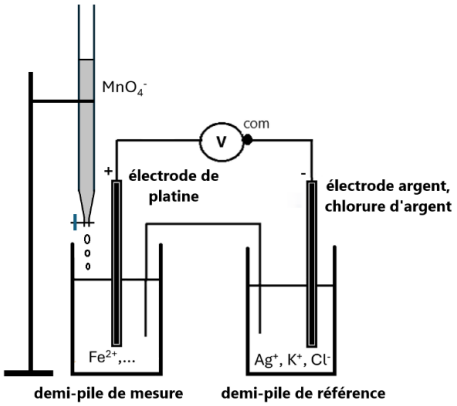
TSTL SPCL chimie	**Dosage potentiométrique**	AE16

▪ *Dans cette activité, on désire réaliser le dosage potentiométrique des ions Fe2+ par une solution de permanganate de potassium*

DOC1 : <u>Principe du dosage</u>

▪ On réalise une pile constituée des 2 demi-piles suivantes



(1) La 1ere demi-pile (appelée *demi-pile de mesure*) est constituée d'un fil de platine trempant dans une solution contenant les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} : c'est la cathode de la pile

On verse, à l'aide d'une burette graduée, une solution de permanganate de potassium (MnO_4^-, K^+) dans le bécher contenant les ions fer : la réaction entre les ions MnO_4^- et Fe^{2+} consomme les ions Fe^{2+} et produit les ions Fe^{3+}

→ Le potentiel $E^+ = E_{mesure}$ de la cathode évolue donc suivant la concentration des ions fer dans le bécher

(2) La 2nde demi-pile (appelée *demi-pile de référence*) est constituée (pour simplifier…) d'un fil d'argent trempant dans une solution contenant les ions argent A^{g+} : c'est l'anode de la pile

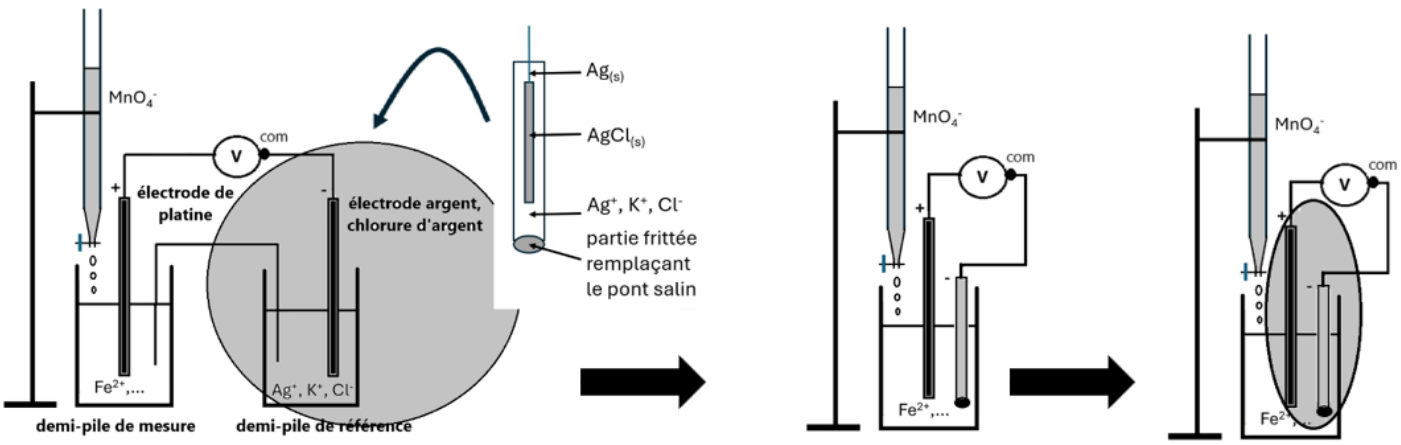
Son potentiel est fixe au cours de la manipulation : $E^- = E_{ref} = 0{,}199$ V

↳ **La fem de la pile** ($e = E_{mesure} - E_{ref} = E_{mesure} - 0{,}199$) relevée par le voltmètre évolue suivant les valeurs de E_{mesure}

on relève alors cette fem suivant les volumes versés de la solution de permanganate de potassium.

DOC2 : <u>Le dosage dans la pratique</u>

▪ Dans la pratique on utilise une électrode combinée afin de simplifier le montage expérimental :



Utilisation d'une électrode combinée regroupant les 2 électrodes

DOC3 : <u>Courbe théorique du dosage des ions permanganate par les ions fer II</u>

▪ Lors du dosage, on relève la ddp entre les 2 électrodes pour chaque ajout de la solution titrante.

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

▪ Lors du dosage des ions fer Fe^{2+} par les ions permanganate MnO_4^- :

MnO_4^-/Mn^{2+} : E^0_1 = 1,51 V

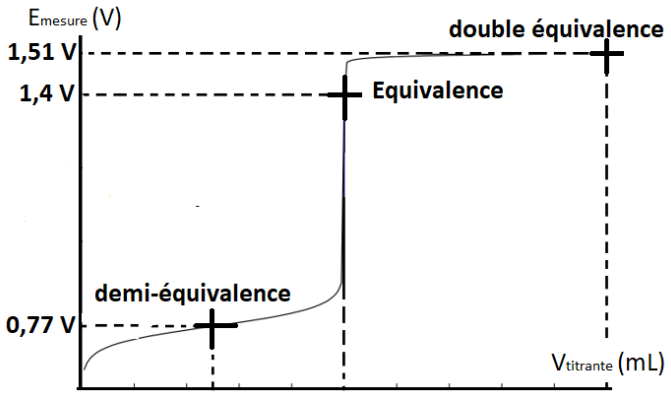
Fe^{3+}/Fe^{2+} : E^0_2 = 0,77 V

↳ On peut montrer que (en théorie) on a

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

$$E_{equivalence} = \frac{5 \times E^0_{(MnO_4^-/Mn^{2+})} + E^0_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}}{6} = 1,4V$$

$$E_{double-équivalence} = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51V$$



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

*<u>Remarque</u> : 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*

Etude expérimentale

• On dispose d'une solution S_2 de fer II à la concentration supposée de $C_2 = 1,0.10^{-1}$ 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 $C_1 = 2,0.10^{-2}$ mol.L^{-1}

Préparation des solutions

→ Calculer la masse de permanganate de potassium $KMnO_{4(s)}$ qu'il faut peser afin de préparer 500 mL de solution de permanganate de potassium à la concentration $C_1 = 2,0.10^{-2}$ 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 **$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$,6 H_2O**.*

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 $[Fe^{2+}] = C$

→ Calculer la masse de sel de Mohr qu'il faut peser afin de préparer 250 mL de solution dans laquelle $[Fe^{2+}] = C_2 = 1,0.10^{-1}$ 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 MnO_4^-/Mn^{2+} et Fe^{3+}/Fe^{2+}

→ Evaluer $V_{1(eq)}$, 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 **$E_{mesure} = f(V_1)$**

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

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

→ Interpréter l'allure de la courbe