

TP C2 : MESURES POTENTIOMETRIQUES ET EXPLOITATION DE DIAGRAMMES POTENTIEL – pH

Capacités exigibles :

- Pratiquer une démarche expérimentale mettant en jeu des réactions d'oxydo-réduction.
- Utiliser un voltmètre pour des mesures potentiométriques à intensité nulle en s'aidant d'une notice.
- Dosages par titrage : identifier et exploiter la réaction support du titrage (recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence, justifier qualitativement l'allure de la courbe ou le changement de couleur observé). Justifier le protocole d'un titrage à l'aide de données fournies ou à rechercher.
- Mettre en œuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage direct.
- Exploiter une courbe de titrage pour déterminer la concentration d'une espèce dosée.
- Exploiter une courbe de titrage pour déterminer une valeur expérimentale d'une constante thermodynamique d'équilibre.
- Mettre en œuvre une démarche expérimentale s'appuyant sur l'utilisation d'un diagramme E-pH.
- Choisir et utiliser un indicateur coloré de fin de titrage.

Ce T.P. comporte deux parties distinctes :

- le dosage potentiométrique des ions fer (II).
- le dosage du dioxygène dissous par la méthode de Winkler.

I) Titrage des ions ferreux Fe^{2+} par les ions permanganate MnO_4^- :

1) Présentation :

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à un titrage redox (la réaction choisie doit donc être quantitative) et déduire de ce titrage :

- la valeur de deux potentiels standard E° ;
- la valeur de concentration inconnue.

L'appareil de mesure utilisé est un potentiomètre. C'est un millivoltmètre mesurant une différence de potentiel (d.d.p.) entre deux électrodes plongeant dans la solution :

- une électrode de référence, de potentiel constant ;
- une électrode de mesure, indicatrice de la concentration de l'ion métallique M^{n+} étudié : pour le couple M^{n+}/M , la formule de Nernst s'écrit $E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log [\text{M}^{n+}]$.

Lors de l'utilisation de cet appareil dans ce T.P., le choix des électrodes est le suivant :

- une électrode de référence : l'Electrode au Calomel Saturé : $E_{\text{ECS}} = 0,25 \text{ V}$;
- une électrode de mesure : électrode de platine indicatrice du potentiel de tout couple redox dans le milieu (électrode inattaquable).

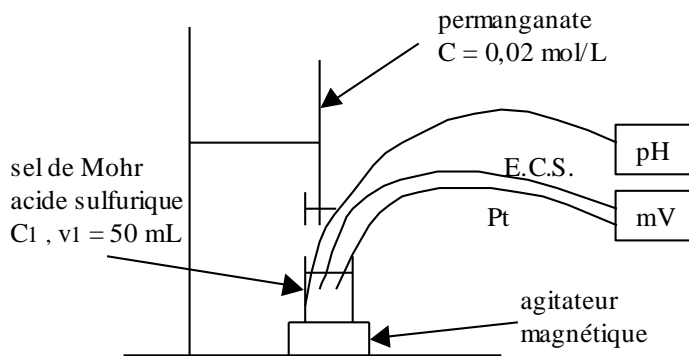
La pile ainsi constituée a pour force électro-motrice (f.e.m.) : $e = E_{\text{Ox/Red}} - E_{\text{ECS}} = E - 0,25$ (en V).

Le voltmètre indique la valeur de e. On peut donc facilement déterminer le potentiel E de la solution.

2) Manipulation :

On dose un sel ferreux préparé en milieu acide ($\text{pH} \approx 1$) par des ions permanganate de concentration $C = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$. Ce sel est le sel de Mohr ; sa concentration C_1 en ions Fe^{2+} est proche de C .

- Dans un bécher, placer $v_1 = 50 \text{ mL}$ de sel de Mohr et 1 mL d'acide sulfurique concentré (à manipuler avec extrême prudence). Mesurer le pH de la solution.
- Remplir la burette avec les ions permanganate.
- Ajouter MnO_4^- (mL par mL) de 0 à 25 mL, noter $e = f(v)$, et en déduire $E = f(v)$ (on rappelle que $E = e + 250 \text{ mV}$). Relever également le pH, notamment au voisinage de l'équivalence (v_e) et de la double équivalence ($v = 2 v_e$). On aura besoin de ces deux valeurs de pH au moment de l'exploitation.
- Resserrer les mesures au voisinage du point équivalent (l'approche de l'équivalence sera visualisée ici par la coloration rose violette de plus en plus persistante du permanganate).



3) Etude théorique :

Les tables donnent $E^\circ_1 = 0,77 \text{ V}$ pour $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $E^\circ_2 = 1,51 \text{ V}$ pour $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

- Ecrire la réaction de titrage et calculer sa constante K° . Conclure.
- On définit le taux d'avancement du titrage par $x = v / v_e$ où v_e est le volume de solution titrante versé à l'équivalence. Donner les expressions de $E = f(x)$ pour $x < 1$ (avant l'équivalence), $x = 1$ et $x > 1$ (après l'équivalence). On calculera notamment E à la demi-équivalence ($x = 0,5$), à l'équivalence ($x = 1$), et à la double équivalence ($x = 2$).

4) Exploitation expérimentale :

- Tracer le graphe $E = f(v)$.
- En déduire :
 - le volume équivalent v_e par la méthode des tangentes parallèles et par la méthode de la courbe dérivée.
 - la concentration initiale C_1 en ions Fe^{2+} .
 - les potentiels standard E°_1 et E°_2 grâce aux valeurs du potentiel et du pH à la demi-équivalence, à l'équivalence, et à la double équivalence. Comparer ces valeurs à celles données par les tables. Conclure sur la valeur du potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ en milieu sulfurique.

II) Exploitation du diagramme potentiel – pH du manganèse : dosage du dioxygène dissous par la méthode de Winkler :

L'eau a la propriété de dissoudre de nombreux gaz, en particulier le dioxygène qui est vital puisqu'il permet la respiration des êtres vivants dans l'eau, et qu'il contribue au phénomène d'auto-épuration des milieux aquatiques en cas de pollution.

1) Diagramme potentiel – pH simplifié du manganèse :

Le diagramme potentiel – pH simplifié du manganèse à 298 K est fourni : les seules espèces étudiées sont les ions $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Mn}^{3+}_{(\text{aq})}$, les solides $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et $\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})}$.

Convention de tracé : On prendra une concentration en espèce dissoute $C_T = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.

- 1) Reproduire succinctement le diagramme et faire apparaître la correspondance entre les lettres A, B, C, D et les espèces $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{Mn}^{3+}_{(\text{aq})}$, $\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ et $\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})}$. Préciser s'il s'agit de domaines de prédominance ou d'existence.
- 2) Calculer la valeur pH_1 du début de précipitation de l'hydroxyde de manganèse (II) pour une solution contenant les ions $\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$ à la concentration $C_T = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$. Vérifier sur le diagramme potentiel – pH la concordance du résultat.
- 3) Calculer la valeur pH_2 du début de précipitation de l'hydroxyde de manganèse (III) pour une solution contenant les ions $\text{Mn}^{3+}_{(\text{aq})}$ à la concentration $C_T = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$. Vérifier sur le diagramme potentiel – pH la concordance du résultat.
- 4) Déterminer graphiquement la valeur du potentiel standard du couple $\text{Mn}^{3+}_{(\text{aq})} / \text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$.
- 5) Calculer les valeurs des pentes des droites séparant les domaines B-C et B-D. Vérifier sur le diagramme potentiel – pH la concordance du résultat.

2) Superposition au diagramme E – pH du manganèse des diagrammes simplifiés de l'iode et de l'eau :

- 1) La droite (1) du diagramme représente la variation du potentiel E pour le couple $\text{O}_{2(\text{g})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$ en fonction du pH. Faire apparaître les domaines de O_2 et H_2O . Sous quelle condition le dioxygène peut-il oxyder le manganèse (II) ?
- 2) La droite (2) du diagramme représente la variation du potentiel E pour le couple $\text{I}_{2(\text{aq})} / \text{I}_{(\text{aq})}$ en fonction du pH. Faire apparaître les domaines de prédominance de I_2 et I^- . Sous quelle condition l'ion iodure peut-il réduire le manganèse (III) ?

3) Dosage du dioxygène dissous dans l'eau du robinet par la méthode de Winkler :

Ce dosage s'effectue en trois étapes :

a) Première étape :

- Remplir un erlenmeyer de 250 mL à ras bord avec de l'eau du robinet. Ajouter 2 g de chlorure de manganèse (II), puis 2 pastilles de soude.
- Boucher l'erlenmeyer au ras du ménisque.
- Agiter énergiquement de temps en temps pendant dix minutes environ.

- 1) Pourquoi faut-il que la solution dans l'erlenmeyer affleure le bouchon ?
- 2) Ecrire l'équation-bilan de l'action de la soude sur le chlorure de manganèse (II).
- 3) Ecrire l'équation-bilan de l'action du dioxygène dissous sur le précipité obtenu.
- 4) Justifier que cette réaction d'oxydoréduction doit s'effectuer en milieu basique.
- 5) Pourquoi faut-il agiter la solution ?

b) Deuxième étape :

- Ajouter rapidement quelques mL d'acide sulfurique concentré, et vérifier que, après homogénéisation, la solution est très acide ($\text{pH} \approx 1$).

1) Pourquoi doit-on ajouter l'acide sulfurique *rapidement* ?

2) Indiquer quelles sont les espèces du manganèse présentes dans le milieu réactionnel après passage en milieu acide.

- Ajouter alors environ 3 g d'iodure de potassium. Reboucher et homogénéiser la solution.

3) Ecrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction qui met en jeu les ions iodure.

4) Préciser l'intérêt de passer en milieu acide.

5) Vérifier que les ions iodure sont en excès.

c) Troisième étape :

- Prélever un volume $V_0 = 100$ mL de la solution de l'erlenmeyer.

- Doser le diiode formé avec une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) de concentration $C = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon (ou bien une pointe de spatule d'iodex) un peu avant l'équivalence (c'est-à-dire quand la solution est jaune très clair).

1) Ecrire l'équation de la réaction de dosage.

2) Calculer sa constante d'équilibre. Commenter.

3) Quel est le rôle de l'empois d'amidon (ou de l'iodex) ? Quels sont les changements de teinte observés ?

4) Etablir la relation littérale donnant la concentration en dioxygène dissous de l'eau utilisée. Cette concentration $[\text{O}_{2(\text{aq})}]$ sera exprimée en fonction de C , V_0 et V_E (V_E étant le volume versé pour réaliser l'équivalence).

5) Calculer la concentration en dioxygène dans la solution initiale en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, puis en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

6) Est-il nécessaire que les masses de chlorure de manganèse et d'iodure de potassium soient connues avec précision ?

d) Conclusion :

Les tables donnent, à 25°C , la solubilité du dioxygène dans l'eau pure : $8,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

1) Conclure : l'eau du robinet est-elle saturée en dioxygène ? Si non, quel est, en pourcentage, le taux en dioxygène dans l'eau dosée par rapport à la saturation ?

2) Les normes de qualité des eaux superficielles destinées à la production d'eau alimentaire indiquent que le taux en dioxygène avant traitement doit être supérieur à 70 % du taux de saturation. La norme est-elle respectée ?

Données à 298 K :

- Masses molaires atomiques :

Élément	H	O	Na	S	Cl	K	Mn	I
M en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1	16	23	32	35,5	39	55	127

- Potentiels standard d'oxydo-réduction :

Couple	$\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{2+}$	$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	I_2 / I^-	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
E° en V	1,51	1,23	0,62	0,08

- Produits de solubilité :

$\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$: $\text{pK}_{\text{S}1} = 12,7$

$\text{Mn}(\text{OH})_{3(\text{s})}$: $\text{pK}_{\text{S}2} = 35,7$

Diagramme potentiel-pH simplifié du manganèse

