

Application de la potentiométrie au titrage des ions $Fe(II)$

La potentiométrie est une technique analytique consistant à mesurer une différence de potentiel entre deux électrodes plongeant dans une solution à analyser : une électrode de référence et une électrode indicatrice.

Le but de ce TP est de mettre à profit cette technique pour déterminer la teneur en ions $Fe(II)$ dans une solution antimousse.

I- NOTIONS DE POTENTIOMETRIE

1. Les électrodes utilisées

L'électrode de référence

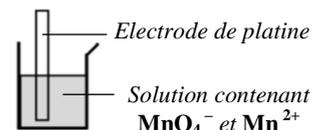
Une électrode de référence est une électrode dont **le potentiel est fixe et connu tout au long de l'étude**. Comme cela a été vu dans le **Cours de Chimie 06**, il existe différentes électrodes de référence, selon la nature des espèces chimiques qui la constituent. On peut citer :

NOM DE L'ELECTRODE	COUPLE REDOX	POTENTIEL
L'électrode standard à hydrogène (ESH)	H^+ / H_2	$E = 0 V$
L'électrode au calomel saturé (ECS)	$Hg_2Cl_2 (s) / Hg (l)$	$E = 0,248 V$ à $25^\circ C$
L'électrode au chlorure d'argent	$AgCl (s) / Ag (s)$	$E = 0,199 V$ à $25^\circ C$
L'électrode au sulfate mercurieux	$Hg_2SO_4 (s) / Hg (l)$	$E = 0,650 V$ à $25^\circ C$

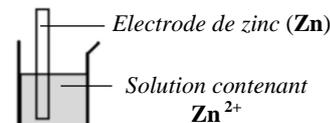
L'électrode indicatrice (= électrode de mesure = électrode de travail)

Selon la nature des couples d'oxydoréduction mis en jeu dans les réactions étudiées, cette électrode ne sera pas constituée de la même manière :

✓ Si les deux espèces du couple d'oxydoréduction étudié sont en solution (par exemple les couples $MnO_4^- (aq) / Mn^{2+} (aq)$ ou $Fe^{3+} (aq) / Fe^{2+} (aq)$), on utilise une **électrode en platine** car ce métal est inerte vis-à-vis des réactions d'oxydoréduction ; cette électrode de platine aura alors un potentiel E_{Pt} égal au potentiel du couple Ox/Red présent en solution.



✓ Si on s'intéresse à la concentration $[Ox]$ de la forme oxydante d'un couple $Ox (aq) / M (s)$ où M est un métal (par exemple dans les couples $Zn^{2+} (aq) / Zn (s)$ ou $Ag^+ (aq) / Ag (s)$), on utilise une **électrode du métal $M (s)$** en question ; cette électrode aura alors un potentiel E_M égal au potentiel du couple Ox/M présent en solution.



2. Mise en œuvre pratique

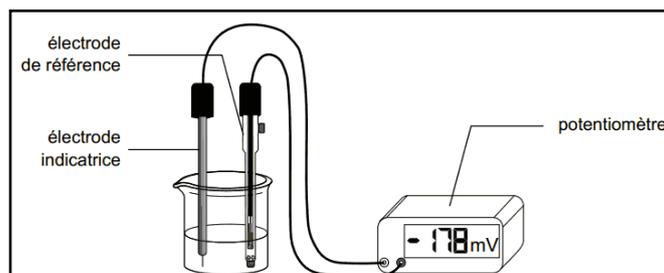
❶ On fixe l'électrode indicatrice et l'électrode de référence sur un support et on les relie au potentiomètre (= voltmètre) à l'aide des câbles fournis. L'appareil affichera alors la différence de potentiel entre les 2 électrodes : $\Delta E = E_{Indicatrice} - E_{Référence}$.

❷ Retirer les manchons des électrodes puis rincer celles-ci avec de l'eau distillée. Les éponger alors délicatement avec du papier absorbant puis les plonger dans la solution à étudier.

❸ Relever les différences de potentiels ΔE souhaitées.

❹ Après utilisation, retirer les électrodes et les rincer à l'eau distillée.

❺ Conserver l'électrode de référence dans un manchon contenant une solution aqueuse saturée de même nature que celle présente dans le corps interne.



- Contrairement à un pH-mètre, un potentiomètre ne s'étalonne pas.

- Au cours d'une séance, on veillera tout particulièrement :

- à ne pas laisser les électrodes « à sec » : prévoir un petit bécot rempli d'eau distillée, dans lequel on pourra les immerger entre deux expériences ;
- à ne pas choquer ces électrodes lors de leur manipulation (fond du bécot, barreau aimanté ...).

- Il existe des électrodes qui contiennent à la fois l'électrode indicatrice et l'électrode de référence : on parle alors d'électrode « combinée ». Dans ce cas, le montage potentiométrique ne sera constitué que de cette unique électrode !

II- APPLICATION AU TITRAGE DES IONS $Fe(II)$

1. Questions préliminaires

Dans ce TP, on va réaliser le titrage des ions Fe^{2+} (réducteur du couple Fe^{3+} / Fe^{2+}) par les ions permanganate (oxydant du couple MnO_4^- / Mn^{2+}) en milieu acide sulfurique.

Données à 25°C : $E_1^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$; En milieu acide sulfurique : $E_2^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,68 \text{ V}$;

- ☒ 1- Ecrire l'équation chimique de la réaction support de ce titrage. Calculer sa constante d'équilibre et commenter.
- ☒ 2- Compléter le tableau ci-dessous avec les mots indiqués dans les consignes suivantes :
- ▶ La colonne « rôle » par « réactif limitant », « réactif en excès », « produit formé » ;
 - ▶ La colonne « quantité » par les termes « Présent » (cet ion est présent en quantité non négligeable) ou « ε » (cet ion est présent en quantité négligeable).

	Fe ²⁺ (incolore)		Fe ³⁺ (orange)		MnO ₄ ⁻ (violet)		Mn ²⁺ (incolore)	
	Rôle	Quantité	Rôle	Quantité	Rôle	Quantité	Rôle	Quantité
Avant l'équivalence								
Après l'équivalence								

- ☒ 3- En déduire la couleur que prendra le mélange réactionnel AVANT l'équivalence puis APRES celle-ci. Comment repèrera-t-on alors l'équivalence à l'œil nu ?

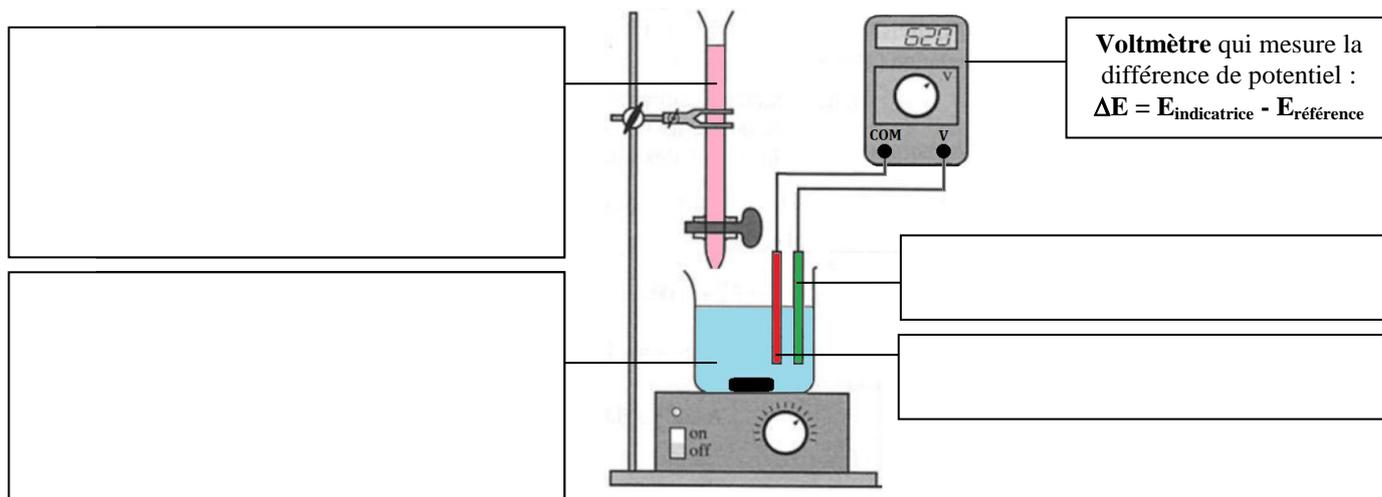
Au cours du titrage, **le potentiel de la solution est à chaque instant imposé par le couple dont les espèces sont présentes en quantités non négligeables.**

- ☒ 4- A l'aide du tableau rempli à la question 2-, déterminer :
- Quel couple imposera son potentiel à la solution AVANT l'équivalence (donner l'expression de ce potentiel) ;
 - Quel couple imposera son potentiel à la solution APRES l'équivalence (donner l'expression de ce potentiel) ;
 - L'ordre de grandeur du potentiel de la solution AVANT puis APRES l'équivalence en prenant des activités pour toutes les espèces chimiques égales à 1.
 - L'allure qu'aura la courbe donnant le potentiel de la solution au cours du titrage.

Dans l'expérience qui suivra, nous allons titrer un volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution S_0^* contenant des ions Fe^{2+} à une concentration C_0 inconnue par une solution aqueuse S_1 de permanganate de potassium ($\text{K}^+_{(\text{aq})}$, $\text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$) de concentration molaire en soluté apporté $C_1 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Ce titrage sera suivi par potentiométrie avec une électrode de référence au chlorure d'argent et une électrode indicatrice en platine.

* Le mode de préparation de la solution S_0 sera décrit ultérieurement.

- ☒ 5- Légender le schéma du dispositif de titrage ci-dessous.



2. Réalisation expérimentale du titrage potentiométrique

☒ Mettre en place le dispositif expérimental précédent SANS LES ELECTRODES ni LE POTENTIOMETRE.

☒ Rajouter environ 30 mL d'acide sulfurique à 3 mol.L^{-1} dans le bécher de titrage.

☒ Mettre en place les électrodes et le potentiomètre en suivant les consignes ci-dessous :

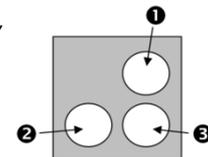
▶ **Le potentiomètre** : il s'agira (au choix) :

- soit d'un voltmètre classique : dans ce cas, utiliser les bornes V et COM usuelles ;

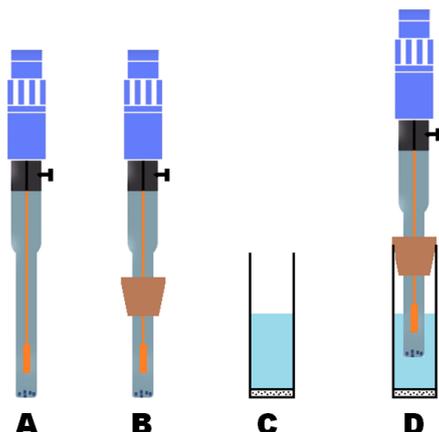
- soit d'un pH-mètre utilisé en tant que voltmètre tel que celui représenté ci-contre : dans ce cas, à la mise sous tension et une fois l'écran d'accueil passé, veiller à ce que l'appareil soit en mode CONTINU (en haut à droite) et qu'il affiche une différence de potentiel (si ce n'est pas le cas, appuyer sur le bouton situé sous « mV »).



» **L'électrode de mesure** : il s'agira d'une électrode de platine. Après avoir rincé son extrémité à l'eau distillée, essuyez-la avec du papier Joseph et fixez-la dans l'emplacement ❶ du support à électrode (voir schéma ci-contre). Enfin, reliez-la à la borne V du voltmètre ou à la borne ELECTRODE du pH-mètre utilisé en tant que voltmètre.



» **L'électrode de référence** : il s'agira d'une électrode au chlorure d'argent. Après avoir rincé son extrémité à l'eau distillée, essuyez-la avec du papier Joseph et y adapter une allonge en suivant les étapes **A** à **D** ci-dessous :



- A-** Electrode de référence seule.
- B-** Adapter un bouchon troué sur la partie basse de l'électrode en faisant attention à la partie frittée blanche située tout en bas de l'électrode.
- C-** Remplir à moitié l'allonge avec une solution de nitrate de potassium (K^+ , NO_3^-) concentrée.
- D-** Adapter l'allonge sur l'électrode en veillant à ce que sa base soit immergée.

Une fois l'allonge adaptée, fixez cette électrode dans l'emplacement ❷ du support à électrode en l'insérant par en-dessous. Enfin, reliez-la à la borne COM du voltmètre ou à la borne REF du pH-mètre utilisé en tant que voltmètre.

- » Régler la position des deux électrodes sur le support pour que leur extrémité la plus basse soit au même niveau.
- » Baisser le support à électrodes suffisamment bas pour que les électrodes soient immergées mais pas trop bas pour ne pas que le barreau aimanté les frappe ! Le cas échéant, rajouter un peu d'eau distillée.
- » Veiller également à ce que les électrodes ne touchent pas le bord du bécher.
- » Enfin, disposer la burette graduée pour que le liquide versé s'écoule au travers de l'emplacement ❸ du support à électrodes.
- » Réaliser le titrage potentiométrique en relevant les valeurs de différence de potentiel ΔE (notées « e » dans la suite) pour chaque millilitre de réactif titrant versé, **SAUF autour de l'équivalence (située entre 8 et 11 mL)** où les volumes versés de réactif titrant devront être les plus petits possibles afin d'avoir une courbe de titrage exploitable ; pour gagner du temps, renseigner les valeurs de $\Delta E = e$ au fur et à mesure sur le fichier Python ci-dessous :

<https://colab.research.google.com/drive/1bLhHbJTHJTn4MvGHk1vhFuXlcGM25Ip>

» Arrêter de verser le réactif titrant après avis du professeur.

» **Dès la fin du titrage**, retirer le barreau aimanté, vider le bécher dans le bidon « Métaux Lourds », nettoyer le matériel et le ranger. Sinon, il se forme un précipité marron de $MnO_2(s)$ qui colore fortement la verrerie.

3. Exploitation du titrage potentiométrique

a/ Concentration molaire C_0 en ions Fe^{2+} dans la solution S_0

» Compléter la 1^{ère} partie du programme Python (voir ci-dessous) pour afficher le graphique $e = f(V_{\text{titrant versé}})$.

Importation des bibliothèques utiles :

```
import numpy as np           # Pour faire des calculs, des tableaux ...
import matplotlib.pyplot as plt # Pour tracer des graphiques
from matplotlib.ticker import MultipleLocator # Pour afficher un quadrillage complet sur les graphiques
```

Grandeurs expérimentales (V en mL et e en mV) :

```
V = ..... # Tableau avec les différentes valeurs V de volumes titrants versés (en mL)
e = ..... # Tableau avec les différentes valeurs e de différences de potentiel mesurées (en mV)
```

Programme pour avoir un quadrillage adapté sur le graphique :

```
plt.gca().xaxis.set_major_locator(MultipleLocator(2)) # Espacement des lignes verticales principales tous les 2 mL
plt.gca().xaxis.set_minor_locator(MultipleLocator(0.25)) # Espacement des lignes verticales secondaires tous les 0,25 mL
plt.gca().yaxis.set_major_locator(MultipleLocator(100)) # Espacement des lignes horizontales principales tous les 100 mV
plt.gca().yaxis.set_minor_locator(MultipleLocator(20)) # Espacement des lignes horizontales secondaires tous les 20 mV

plt.grid(which='major', axis='x', color='black') # Tracé d'un quadrillage principal en noir sur l'axe des abscisses
plt.grid(which='minor', axis='x', color='grey', linestyle='dashed') # Tracé d'un quadrillage secondaire en gris sur l'axe des abscisses
plt.grid(which='major', axis='y', color='black') # Tracé d'un quadrillage principal en noir sur l'axe des ordonnées
plt.grid(which='minor', axis='y', color='grey', linestyle='dashed') # Tracé d'un quadrillage secondaire en gris sur l'axe des ordonnées
```

Programme pour tracer le graphique $e = f(V)$:

```
..... # Tracé du graphique  $e = f(V)$  avec croix rouges reliées
..... # Légende de l'axe des abscisses
..... # Légende de l'axe des ordonnées
..... # Titre du graphique
..... # Légende du graphique
..... # Tracé du graphique
```

6- Exécuter le programme Python. Le graphique obtenu est-il en accord avec les prévisions de la question 4- ?

Afin d'avoir une valeur précise du volume équivalent V_E , on peut mettre en œuvre les mêmes méthodes que nous avons utilisées pour le traitement d'une courbe de suivi pH-métrique lors d'un titrage acido-basique : méthode des tangentes ou méthode de la courbe dérivée. C'est cette dernière méthode que nous envisageons ici.

Compléter la deuxième partie du Programme Python (voir ci-dessous) pour afficher le graphique $de/dV = f(V_{\text{titrant versé}})$.

Définition de la dérivée :

```
def derivee(x,y):
    dery=[]
    for i in range (len(x)-1):
        deryi=(y[i+1]-y[i])/(x[i+1]-x[i])
        dery.append(deryi)
    return dery

der_e=derivee (..... , .....)
```

Définit la fonction dérivée prenant en argument deux listes : l'abscisse V et l'ordonnée e
Crée une liste « dery » vide
Remplit la liste « dery » avec les valeurs de de/dV pour i allant du premier point de V jusqu'à l'avant-dernier point inclus
Renseigne la formule littérale pour calculer la dérivée de e par rapport au volume V de solution titrant
Rajoute les éléments "deryi" dans la liste dery à l'aide de la méthode append()
Demande à la fonction de renvoyer son résultat "dery"
Définir la variable "der_e" comme la dérivée de e par rapport à V (indiquer d'abord la grandeur par rapport à quoi on dérive, puis la grandeur qu'on dérive)

Suppression de la dernière valeur de chaque tableau à cause de la manière dont est calculée la dérivée :

```
V = np.delete(V,-1)
.....
```

Suppression de la dernière valeur de V
Suppression de la dernière valeur de e

Programme pour avoir un quadrillage adapté sur le graphique :

```
plt.gca().xaxis.set_major_locator(MultipleLocator(2))
plt.gca().xaxis.set_minor_locator(MultipleLocator(0.25))
plt.gca().yaxis.set_major_locator(MultipleLocator(500))

plt.grid(which='major', axis='x', color='black')
plt.grid(which='minor', axis='x', color='grey', linestyle='dashed')
plt.grid(which='major', axis='y', color='black')
```

Espacement des lignes verticales principales tous les 2 mL
Espacement des lignes verticales secondaires tous les 0,25 mL
Espacement des lignes horizontales principales tous les 500 mV.mL⁻¹
Tracé d'un quadrillage principal en noir sur l'axe des abscisses
Tracé d'un quadrillage secondaire en gris sur l'axe des abscisses
Tracé d'un quadrillage principal en noir sur l'axe des ordonnées

Programme pour tracer le graphique $de/dV = f(V)$:

```
plt.plot(..... , ..... , "b+", label="dérivée de e par rapport à V")
plt.xlabel("V (en mL)")
plt.ylabel("de/dV (en mV/mL)")
plt.title("détermination du volume équivalent par la méthode de la dérivée")
plt.legend()
plt.show()
```

Tracé du graphique $de/dV = f(V)$ avec croix bleues reliées
Légende de l'axe des abscisses
Légende de l'axe des ordonnées
Titre du graphique
Légende du graphique
Tracé du graphique

7- Exécuter le programme Python et en déduire la valeur V_E du volume de réactif titrant versé à l'équivalence.

8- Exploiter cette valeur de V_E afin de déterminer la valeur C_0 de la concentration molaire en ions Fe^{2+} dans la solution S_0 .

b/ Solution antimousse

La solution S_0 d'ions Fe^{2+} qui a été dosée est issue d'une solution « antimousse » S_A de sulfate de fer(II) (utilisée pour éliminer la mousse qui envahit les gazons) qui a été diluée 10 fois en utilisant :

une pipette jaugée de volume $V_A = 25,0$ mL (tolérance $t_A = 0,03$ mL) ;

une fiole jaugée de volume $V_B = 250,0$ mL (tolérance $t_B = 0,150$ mL).

9- En déduire la valeur de la concentration molaire C_A puis la concentration en masse C_{mA} en ions fer(II) dans la solution S_A d'antimousse (Donnée : $M(Fe) = 55,8$ g.mol⁻¹).

Suite aux différentes manipulations, la valeur de C_{mA} obtenue expérimentalement est assortie d'une incertitude $u(C_{mA})$ qui est reliée aux différentes incertitudes suivantes :

$u(C_1)$ = incertitude sur la concentration molaire de la solution titrante de concentration molaire $C_1 = 0,0200$ mol.L⁻¹ ;

$u(V_0)$ = incertitude sur le volume $V_0 = 20,0$ mL de solution titrée prélevé à la pipette jaugée ;

- # $u(V_E)$ = incertitude sur le volume $V_E = \dots\dots\dots$ mL estimé lors du titrage pH-métrique ;
- # $u(V_A)$ = incertitude sur le volume $V_A = 25,0$ mL prélevé à la pipette jaugée pour diluer la solution S_A ;
- # $u(V_B)$ = incertitude sur le volume $V_B = 250,0$ mL préparé dans une fiole jaugée lors de la préparation de la solution S_0 ;
- 10- D'après la troisième partie du programme Python pré-rempli (voir page suivante), que vaut $u(C_1)$?
- 11- Indiquer les valeurs de V_0 , $u(V_0)$ et de V_E sur le programme Python.
- 12- Trois sources d'erreurs sont responsables de la valeur de $u(V_E)$: l'incertitude $u(V_{E1})$ liée à l'erreur de lecture des graduations de la burette, l'incertitude $u(V_{E2})$ liée à la tolérance de la burette et l'incertitude $u(V_{E3})$ liée à l'erreur de lecture du volume équivalent sur les graduations du graphique. On a ainsi la relation :

$$u(V_E) = \sqrt{2 \times (u(V_{E1}))^2 + (u(V_{E2}))^2 + (u(V_{E3}))^2}$$

Indiquer les expressions de $u(V_{E1})$, $u(V_{E2})$ et de $u(V_{E3})$ sur le programme Python à l'aide des informations indiquées sur le matériel utilisé et de la formule usuelle $u = \frac{a}{\sqrt{3}}$.

```
# C1 et son incertitude :
C1 = 0.02 # Concentration molaire de la solution titrante de permanganate de potassium (en mol/L)
u_C1 = 0.05 * C1 # Incertitude sur C1 (en mol/L)

# V0 et son incertitude :
V0 = ..... # Volume de la pipette jaugée ayant servi à prélever le volume de solution titrée (en mL)
u_V0 = ..... # Incertitude liée à la tolérance de la pipette jaugée ci-dessus (en mL)

# VE et son incertitude :
VE = ..... # Volume de réactif titrant versé à l'équivalence (en mL)
u_VE1 = ..... # Incertitude liée à la lecture avec les graduations de la burette graduée (en mL)
u_VE2 = ..... # Incertitude liée à la tolérance de la burette graduée (en mL)
u_VE3 = ..... # Incertitude liée à la lecture du volume équivalent avec les graduations du graphique e=f(V) (en mL)
u_VE = np.sqrt(2*(u_VE1)**2+(u_VE2)**2+(u_VE3)**2) # Incertitude totale sur le volume équivalent VE (en mL)

# VA et son incertitude :
VA = ..... # Volume de la pipette jaugée ayant servi lors de la dilution de la solution d'antimoine (en mL)
u_VA = ..... # Incertitude liée à la tolérance de la pipette jaugée ci-dessus (en mL)

# VB et son incertitude :
VB = ..... # Volume de la fiole jaugée ayant servi lors de la dilution de la solution d'antimoine (en mL)
u_VB = ..... # Incertitude liée à la tolérance de la fiole jaugée ci-dessus (en mL)

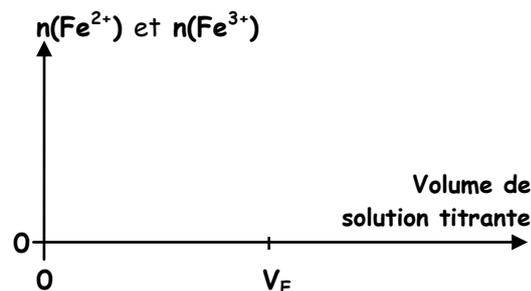
# CmA et son incertitude :
CmA = ..... # Concentration en masse en ions fer(II) obtenue à la question 9- (en g/L)
U_CmA=CmA*np.sqrt((u_C1/C1)**2+(u_V0/V0)**2+(u_VE/VE)**2+(u_VA/VA)**2+(u_VB/VB)**2) # Incertitude sur la concentration CmA (en g/L)

print('CmA=',CmA,'+/-',U_CmA,'g/L') # Affiche la valeur de CmA avec son incertitude (en g/L)
```

- 13- Indiquer les valeurs ou expressions de V_A , $u(V_A)$, V_B , $u(V_B)$ et de C_{mA} sur le programme Python puis exécuter le programme. Annoncer alors la valeur de C_{mA} en l'accompagnant de son incertitude-type $u(C_{mA})$ avec un nombre de chiffres significatifs raisonnable.
- 14- Selon les recommandations, une solution antimoine doit avoir une concentration en masse en ions Fe^{2+} inférieure à $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ pour pouvoir être épandue sur les gazons. En déduire si la solution S_A peut être épandue telle quelle sur les gazons.

c/ Détermination expérimentale de $E_2^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+})$

- 15- Compléter le graphique ci-contre en représentant l'allure des courbes de distribution des espèces Fe^{2+} et Fe^{3+} au cours du titrage.
Information : ces courbes sont constituées de 2 portions de droite.
- 16- A quel moment du titrage peut-on affirmer que $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}]$?
- 17- Exprimer alors la valeur théorique du potentiel de Nernst du couple $Fe^{3+}_{(aq)} / Fe^{2+}_{(aq)}$ à ce moment particulier en fonction du potentiel standard $E_2^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+})$.



- 18- Ce potentiel de Nernst étant déterminé par l'électrode indicatrice en platine, déterminer alors graphiquement la valeur du potentiel standard $E_2^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+})$ dans les conditions de l'expérience.
Donnée : Dans les conditions de l'expérience, le potentiel de l'électrode de référence utilisée vaut $E_{REF} = 208 \text{ mV}$.