

## *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 fer(II) dans une solution antimousse.

### I- NOTIONS DE POTENTIOMETRIE

#### 1. Les électrodes utilisées

##### L'électrode de référence

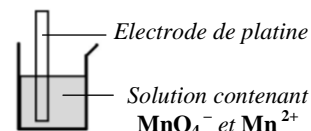
Une électrode de référence est une électrode dont **le potentiel est fixe et connu tout au long de l'étude**. Comme cela a été vu dans le **Cours de Chimie 06**, il existe différentes électrodes de référence, selon la nature des espèces chimiques qui la constituent. On peut citer :

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

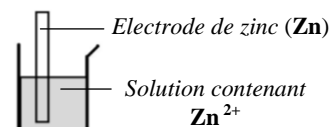
##### L'électrode indicatrice (= électrode de mesure = électrode de travail)

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

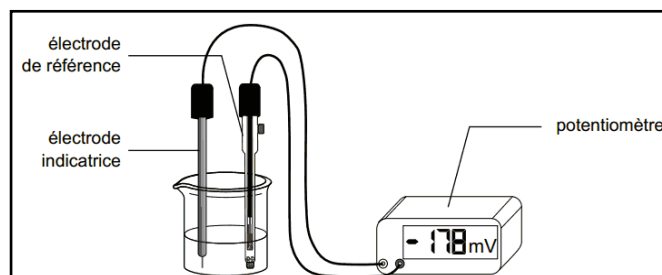
❶ On fixe l'électrode indicatrice et l'électrode de référence sur un support et on les relie au potentiomètre (= voltmètre) à l'aide des câbles fournis. L'appareil affichera alors la différence de potentiel entre les 2 électrodes :  $\Delta E = E_{\text{Indicatrice}} - E_{\text{Référence}}$ .

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  $\Delta E$  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 FER(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 <sup>2+</sup> (incolore) |          | Fe <sup>3+</sup> (orange) |          | MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (violet) |          | Mn <sup>2+</sup> (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 ?

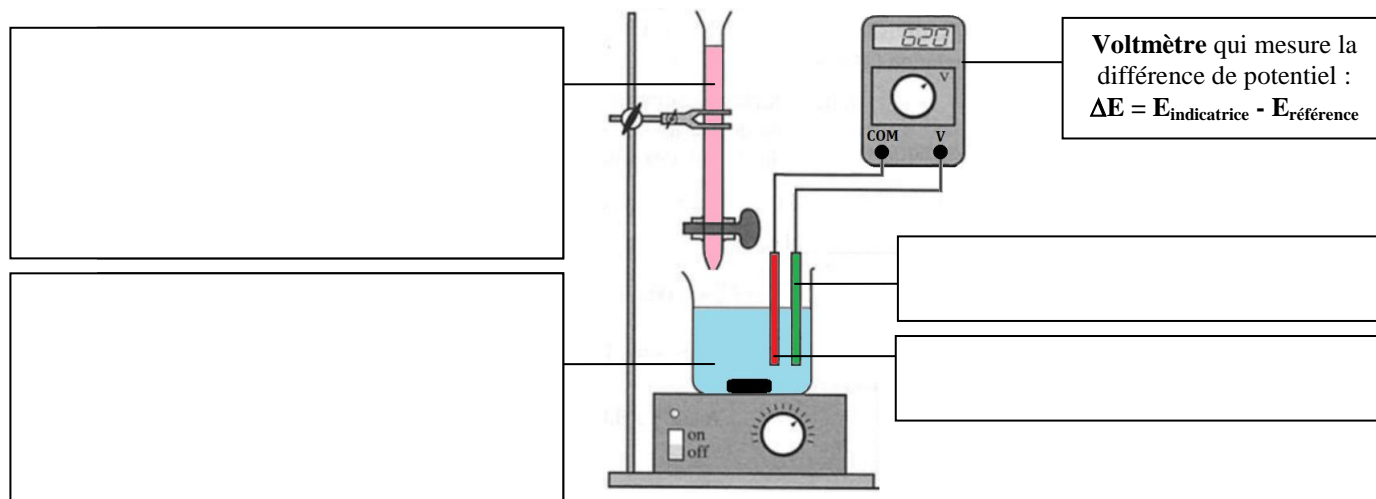
Au cours du titrage, **le potentiel de la solution est à chaque instant imposé par le couple dont les espèces sont présentes en quantités non négligeables.**

- ☒ 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  $\text{Fe}^{2+}$  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  $3 \text{ mol.L}^{-1}$  dans le bécher de titrage.

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

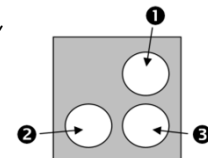
▶ **Le potentiomètre** : il s'agira (au choix) :

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

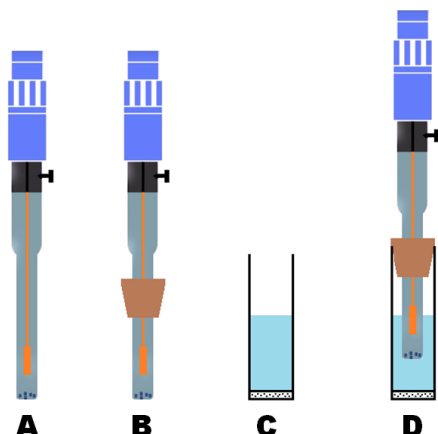
- soit d'un pH-mètre utilisé en tant que voltmètre tel que celui représenté ci-contre : dans ce cas, à la mise sous tension et une fois l'écran d'accueil passé, veiller à ce que l'appareil soit en mode CONTINU (en haut à droite) et qu'il affiche une différence de potentiel (si ce n'est pas le cas, appuyer 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  $\Delta E$  (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<sup>ère</sup> 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<sup>-1</sup>  
# 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<sup>-1</sup>).

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<sup>-1</sup> ;

#  $u(V_0)$  = 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)

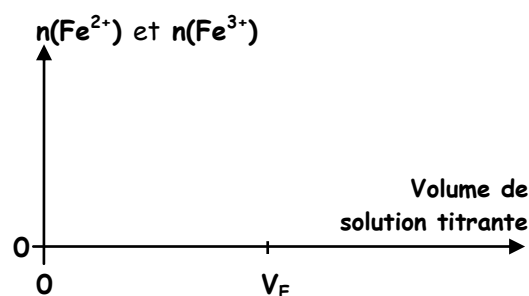
# CmA et son incertitude :
CmA = ..... # Concentration en masse en ions fer(II) obtenue à la question 9- (en g/L)
U_CmA=CmA*np.sqrt((u_C1/C1)**2+(u_V0/V0)**2+(u_VE/VE)**2+(u_VA/VA)**2+(u_VB/VB)**2) # Incertitude sur la concentration CmA (en g/L)

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  $E_{REF} = 208 \text{ mV}$ .