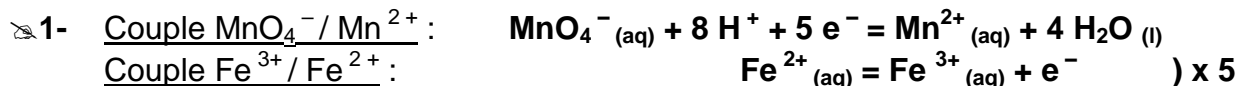


Application de la potentiométrie au titrage des ions Fer(II) - **CORRIGE**



Equation du titrage :



Par définition, la constante d'équilibre de cette réaction est donnée par la formule :

$$K = 10^{\frac{5}{0,06} \times (E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}))}$$

AN $\rightarrow K = 10^{\frac{5}{0,06} \times (1,51 - 0,68)}$ soit **$K = 10^{69,2}$**

Cette constante d'équilibre est largement supérieure à 10^3 . Cette réaction peut donc être considérée comme totale, critère essentiel pour une réaction de titrage.

TITRE

TITRANT

2-	Fe ²⁺ (incolore)		Fe ³⁺ (orange)		MnO ₄ ⁻ (violet)		Mn ²⁺ (incolore)	
	Rôle	Quantité	Rôle	Quantité	Rôle	Quantité	Rôle	Quantité
Avant l'équivalence	Excès	Présent	Formé	Présent	Limitant	ε	Formé	Présent
Après l'équivalence	Limitant	ε	Formé	Présent	Excès	Présent	Formé	Présent

- 3- • AVANT l'équivalence, mélange réactionnel **ORANGE**
 • APRES l'équivalence, mélange réactionnel **ORANGE + VIOLET**
 ➔ La couleur orange des ions Fer(III) étant très pâle, l'équivalence sera repérée par un **mélange réactionnel passant de l'incolore au violet.**

4-a **AVANT l'équivalence**, le couple oxydant/réducteur dont les deux espèces sont présentes en quantités non négligeables est le **couple Fe³⁺ / Fe²⁺**. On en déduit que c'est lui qui imposera son potentiel à la solution.

Or, d'après la relation de Nernst :

$$E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

4-b **APRES l'équivalence**, le couple oxydant/réducteur dont les deux espèces sont présentes en quantités non négligeables est le **couple MnO₄⁻ / Mn²⁺**. On en déduit que c'est lui qui imposera son potentiel à la solution.

Or, d'après la relation de Nernst :

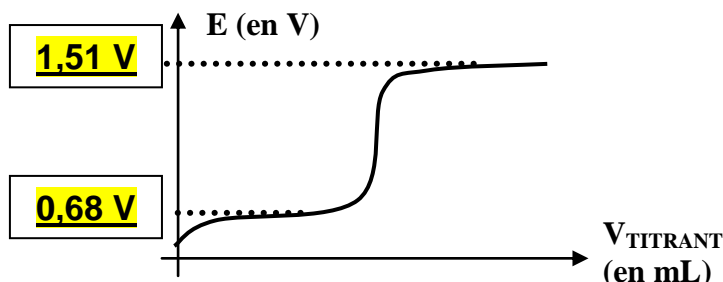
$$E(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \times [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}] \times (\text{C}^\circ)^8}$$

4-c Prendre des activités égales à 1 pour toutes les espèces chimiques revient à considérer que toutes les concentrations des espèces chimiques valent 1 mol.L^{-1} , ce qui aboutit à :

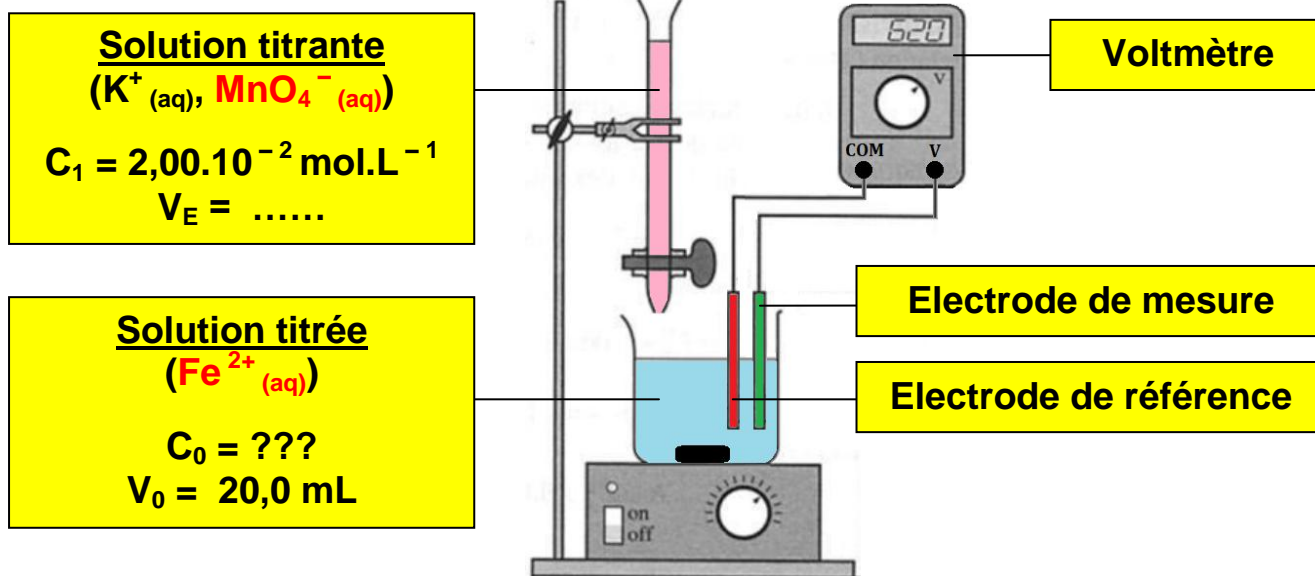
- **AVANT l'équivalence**, $E \approx E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,68 \text{ V}$;
- **APRES l'équivalence**, $E \approx E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$;

4-d A l'équivalence, le potentiel de la solution va donc brusquement passer d'une valeur de 0,68 V à une valeur de 1,51 V.

On s'attend donc à la courbe de titrage ci-contre.



5-



Remarque : la différence de potentiel qu'on souhaite relever est $E_{\text{indicatrice}} - E_{\text{référence}}$. Cela implique que l'électrode indicatrice soit reliée à la borne « V » du voltmètre et que l'électrode de référence soit reliée à la borne « com » de ce voltmètre.

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 = np.array([0,1,2,2.5,3,3.5,4,4.5,5,5.5,6,6.5,7,7.5,8,8.2,8.4,8.6,8.75,8.9,9,9.1,9.2,9.3,9.4,9.5,9.6,9.7,9.8,9.9,10,10.5,11,11.5,12,13,14,15,16,17,18,19,20])
e = np.array([0.450,0.453,0.458,0.461,0.463,0.466,0.470,0.472, 0.471, 0.472, 0.475, 0.479, 0.482, 0.486, 0.502, 0.507, 0.509, 0.513, 0.517, 0.527, 0.591, 0.967,1.123,1.189,1.206,1.224,1.233,1.242,1.247,1.252,1.256,1.260,1.264,1.268,1.271,1.274,1.277,1.280,1.283,1.285,1.287,1.289,1.290])
```

Programme pour avoir un quadrillage adapté sur le graphique :

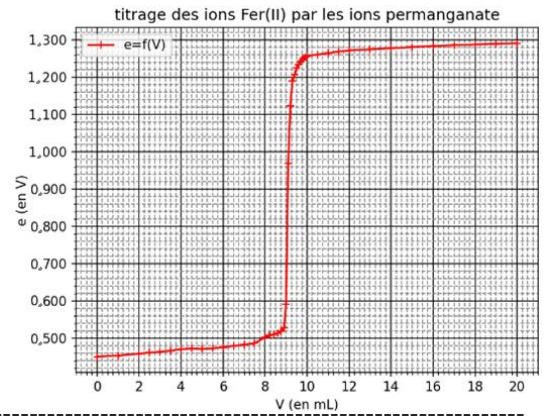
```
plt.gca().xaxis.set_major_locator(MultipleLocator(2)) # Espacement des lignes verticales principales tous les 2 mL
plt.gca().xaxis.set_minor_locator(MultipleLocator(0.25)) # Espacement des lignes verticales secondaires tous les 0,25 mL
plt.gca().yaxis.set_major_locator(MultipleLocator(100)) # Espacement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

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

```
plt.plot(V,e,"r+", label="e=f(V)") # Tracé du graphique e = f(V) avec croix rouges reliées
plt.xlabel("V (en mL)") # Légende de l'axe des abscisses
plt.ylabel("e (en V)") # Légende de l'axe des ordonnées
plt.title("titrage des ions Fer(II) par les ions permanganate") # Titre du graphique
plt.legend() # Légende du graphique
plt.show() # Tracé du graphique
```

- 6- On obtient le graphique ci-contre, dont l'allure est la même que celle prévue à la question 4-



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
# 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 titrante
# Rajoute les éléments "deryi" dans la liste dery à l'aide de la méthode append()
# Demande à la fonction de renvoyer son résultat "dery"
```

```
der_e=derivee (V,e)
# 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 du tableau à cause de la manière dont est calculée la dérivée :

```
V = np.delete(V,-1)
e = np.delete(e,-1)
# Suppression de la dernière valeur de V
# Suppression de la dernière valeur de e
```

Programme pour avoir un quadrillage adapté sur le graphique :

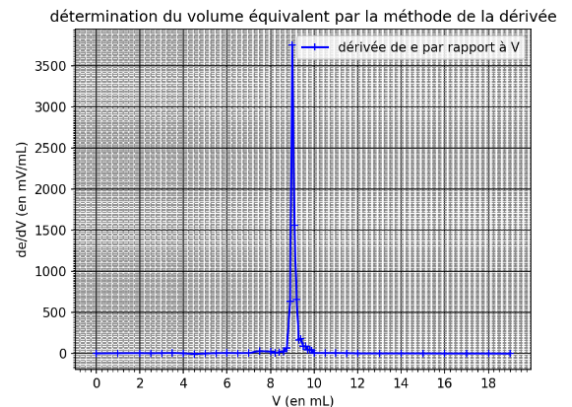
```
plt.gca().xaxis.set_major_locator(MultipleLocator(2))
plt.gca().xaxis.set_minor_locator(MultipleLocator(0.25))
plt.gca().yaxis.set_major_locator(MultipleLocator(500))
# Espacement des lignes verticales principales tous les 2 mL
# Espacement des lignes verticales secondaires tous les 0,25 mL
# Espacement des lignes horizontales principales tous les 500 mV.mL-1
```

```
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')
# 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
```

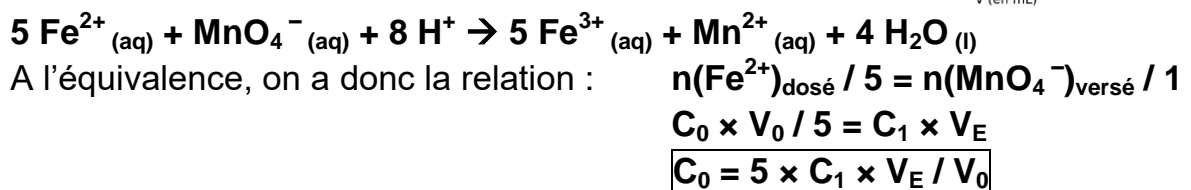
Programme pour tracer le graphique de $de/dV = f(V)$:

```
plt.plot(V,der_e,"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 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- On obtient le graphique ci-contre, qui permet de repérer le volume équivalent V_E par lecture de l'abscisse associée au pic. On lit ici $V_E = 9,0 \text{ mL}$



- 8- Or, à l'équivalence, le réactif titré Fe^{2+} et le réactif titrant MnO_4^- sont mélangés dans les proportions stœchiométriques de l'équation :



AN $\rightarrow C_0 = 5 \times 2,00 \cdot 10^{-2} \times 9,0 / 20,0$ soit **$C_0 = 4,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$**

- 9- • La concentration molaire C_A en ions fer(II) est 10 fois plus importante dans la solution S_A que dans la solution S_0 . On a donc : **$C_A = 10 C_0$** .

AN $\rightarrow C_A = 10 \times 4,50 \cdot 10^{-2}$ soit **$C_A = 4,50 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$**

• La concentration massique C_{mA} en ions fer(II) est reliée à la concentration molaire C_A et à la masse molaire du fer M_{Fe} par la formule : $C_{mA} = C_A \times M_{Fe}$.

$AN \rightarrow C_{mA} = 4,50 \cdot 10^{-1} \times 55,8$ soit $C_{mA} = 25,1 \text{ g.L}^{-1}$

10- Le programme Python mentionne $u_C1 = 0.05 \cdot C1$

On en déduit donc que $u(C_1)$ vaut 5 % de la valeur de C_1 .

11- • V_0 est le volume de la pipette jaugée ayant servi à prélever le volume de solution titrée, soit $V_0 = 20,0 \text{ mL}$. On renseigne donc : $V0 = 20$.

• $u(V_0)$ est l'incertitude liée à la tolérance de 0,03 mL inscrite sur la pipette jaugée de 20,0 mL. Or, $u(V_0) = \frac{\text{tolérance}}{\sqrt{3}}$. On renseigne donc : $u(V0) = 0.03 / \text{np.sqrt}(3)$.

12- • V_E est la valeur du volume équivalent, soit $V_E = 9,0 \text{ mL}$. On renseigne donc : $VE = 9$.

• $u(V_{E1})$ est l'incertitude liée à la lecture avec les graduations de la burette. Or, celle-ci est graduée tous les 0,05 mL et une telle incertitude se calcule par la formule :

$u(V_{E1}) = \frac{\text{graduation}}{2\sqrt{3}}$. On renseigne donc : $u(VE1) = 0.025 / \text{np.sqrt}(3)$.

• $u(V_{E2})$ est l'incertitude liée à la tolérance de 0,03 mL inscrite sur la burette graduée. Or, $u(V_{E2}) = \frac{\text{tolérance}}{\sqrt{3}}$. On renseigne donc : $u(VE2) = 0.03 / \text{np.sqrt}(3)$.

• $u(V_{E3})$ est l'incertitude liée à la lecture avec les graduations du graphique. Or, l'axe des abscisses de celui-ci est gradué tous les 0,25 mL et une telle incertitude se calcule par la formule : $u(V_{E3}) = \frac{\text{graduation}}{2\sqrt{3}}$. On renseigne donc : $u(VE1) = 0.125 / \text{np.sqrt}(3)$.

13- • V_A est le volume de la pipette jaugée ayant servi à diluer la solution S_A , soit $V_A = 25,0 \text{ mL}$. On renseigne donc : $VA = 25$.

• $u(V_A)$ est l'incertitude liée à la tolérance de 0,03 mL inscrite sur la pipette jaugée de 25,0 mL. Or, $u(V_A) = \frac{\text{tolérance}}{\sqrt{3}}$. On renseigne donc : $u(VA) = 0.03 / \text{np.sqrt}(3)$.

• V_B est le volume de la fiole jaugée ayant servi à préparer la solution S_0 , soit $V_B = 250,0 \text{ mL}$. On renseigne donc : $VB = 250$.

• $u(V_B)$ est l'incertitude liée à la tolérance de 0,150 mL inscrite sur la fiole jaugée de 250,0 mL. Or, $u(V_B) = \frac{\text{tolérance}}{\sqrt{3}}$. On renseigne donc : $u(VB) = 0.150 / \text{np.sqrt}(3)$.

• C_{mA} est la concentration massique en ions fer(II) obtenue à la question 9-. Or, on a obtenu $C_{mA} = 25,1 \text{ g.L}^{-1}$. On renseigne donc : $CmA = 25.1$.

C1 et son incertitude :

C1 = 0.02

u_C1 = 0.05 * C1

Concentration molaire de la solution titrante de permanganate de potassium (en mol/L)

Incertitude sur C1 (en mol/L)

V0 et son incertitude :

V0 = 20

u_V0 = 0.03/np.sqrt(3)

Volume de la pipette jaugée ayant servi à prélever le volume de solution titrée (en mL)

Incertitude liée à la tolérance de la pipette jaugée ci-dessus (en mL)

VE et son incertitude :

VE = 9

u_VE1 = 0.25/np.sqrt(3)

u_VE2 = 0.03/np.sqrt(3)

u_VE3 = 0.125/np.sqrt(3)

u_VE = np.sqrt(2*(u_VE1)**2+(u_VE2)**2+(u_VE3)**2)

Volume de réactif titrant versé à l'équivalence (en mL)

Incertitude liée à la lecture avec les graduations de la burette graduée (en mL)

Incertitude liée à la tolérance de la burette graduée (en mL)

Incertitude liée à la lecture du volume équivalent sur le graphique e=f(V) (en mL)

Incertitude totale sur le volume équivalent VE (en mL)

VA et son incertitude :

VA = 25

u_VA = 0.03/np.sqrt(3)

Volume de la pipette jaugée ayant servi lors de la dilution de la solution d'antimoine (en mL)

Incertitude liée à la tolérance de la pipette jaugée ci-dessus (en mL)

VB et son incertitude :

VB = 250

u_VB = 0.15/np.sqrt(3)

Volume de la fiole jaugée ayant servi lors de la dilution de la solution d'antimoine (en mL)

Incertitude liée à la tolérance de la fiole jaugée ci-dessus (en mL)

CmA et son incertitude :

CmA = 25.1

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)

L'exécution de ce programme Python conduit au résultat ci-dessous :

CmA = 25.11 +/- 1.274069163677938 g/L

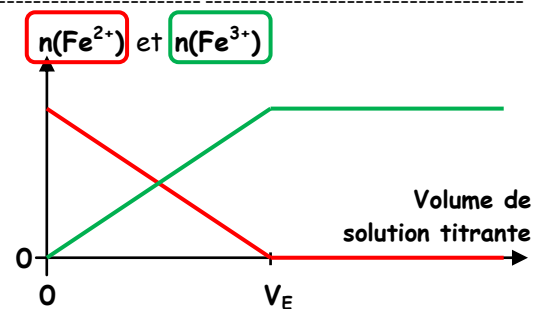
On en déduit donc que **C_{mA} = 25.1 +/- 1, 3 g.L⁻¹**.

14- La concentration massique en ions fer(II) dans la solution d'antimoine étant inférieure à 50 g.L⁻¹, cette solution **peut être directement épanchée sur le gazon**.

15- Avant l'équivalence, Fe²⁺ est titré donc sa quantité de matière décroît jusqu'à s'annuler à l'équivalence.

Avant l'équivalence, Fe³⁺ est formé par la réaction de titrage. Donc sa quantité de matière augmente jusqu'à l'équivalence. Il se sera alors formé autant d'ions Fe³⁺ qu'il y avait initialement d'ions Fe²⁺.

On obtient donc les courbes de distribution ci-contre.



16- On constate donc que [Fe²⁺] = [Fe³⁺] lorsque V = V_E / 2, c'est-à-dire lorsqu'on est **à la demi-équivalence**.

17- Par définition, le potentiel de Nernst du couple Fe³⁺_(aq) / Fe²⁺_(aq) est donné par la relation :

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

Or, à la demi-équivalence, il y a autant d'ions Fe²⁺ que d'ions Fe³⁺ dans le mélange réactionnel (voir question 16-). Leurs concentrations molaires sont donc identiques et la relation précédente devient alors :

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$$

18- Lors de la séance de TP, nous avons déterminé la différence de potentiel e entre l'électrode de platine et l'électrode de référence. On a donc :

$$e = E(\text{platine}) - E(\text{référence})$$

Or, l'électrode de platine prend le potentiel du couple Fe³⁺ / Fe²⁺ (car c'est ce couple qui impose son potentiel avant l'équivalence). On a donc :

$$e = E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) - E(\text{référence})$$

Or, à la demi-équivalence, E(Fe³⁺ / Fe²⁺) = E^o(Fe³⁺ / Fe²⁺). La différence de potentiel e_{demi-équivalence} mesurée par le voltmètre à la demi-équivalence vaut donc :

$$e_{\text{demi-équivalence}} = E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) - E(\text{référence})$$

$$\text{Soit } E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = e_{\text{demi-équivalence}} + E(\text{référence})$$

➤ Méthode Graphique pour estimer la valeur de $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$:

❶ Le volume équivalent valant $V_E = 9,0 \text{ mL}$, la demi-équivalence est observée pour un volume de réactif titrant versé $V_{\text{demi-équivalence}} = 4,5 \text{ mL}$.

❷ On repère la différence de potentiel associée à ce volume : graphiquement, on lit $e_{\text{demi-équivalence}} = 0,475 \text{ V}$

❸ On rajoute $E(\text{référence}) = 208 \text{ mV}$ à cette valeur, ce qui donne :

$E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,475 + 0,208$ soit $E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,683 \text{ V}$

☞ Cette valeur est proche de la valeur $E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,68 \text{ V}$ donnée dans l'énoncé.

