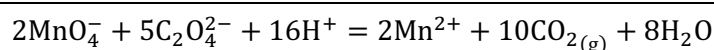
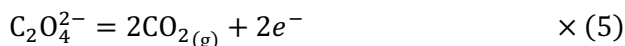


Corrigé exercice 9

ÉTALONNAGE D'UNE SOLUTION D'IONS PERMANGANATE

On note : $e^\circ = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059 \text{ V}$ à 298 K.

1) La réaction support de titrage se produit entre les ions oxalate placés dans le becher et les ions permanganate versés à la burette. Les couples figurent dans les données, on écrit les demi-équations électroniques, puis on trouve une combinaison linéaire qui élimine les électrons :



La constante d'équilibre a pour expression, lorsque l'équilibre chimique est atteint :

$$K^\circ = \frac{[\text{Mn}^{2+}]^2 p_{\text{CO}_2}^{10} (c^\circ)^{21}}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^5 [\text{H}^+]^{16} (p^\circ)^{10}}$$

On écrit que dans un système à l'équilibre, le potentiel de Nernst est unique, donc identique pour les deux couples :

$$E = E^\circ_1 + \frac{e^\circ}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}](c^\circ)^8} \right) = E^\circ_2 + \frac{e^\circ}{2} \log \left(\frac{p_{\text{CO}_2}^2 (c^\circ)}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}](p^\circ)^2} \right)$$

$$\frac{e^\circ}{10} \log K^\circ = E^\circ_1 - E^\circ_2$$

$$K^\circ = 10^{\frac{10}{e^\circ}(E^\circ_1 - E^\circ_2)} = 10^{339} \gg 1$$

La réaction a une constante d'équilibre extrêmement grande. Elle sera donc a priori quasi totale et convient bien pour un titrage.

2) Les ions permanganate MnO_4^- sont violets. Comme ils sont intégralement consommés avant l'équivalence, la solution reste incolore. Dès qu'il n'y a quasiment plus d'ions oxalate dans le becher, ce qui est le cas à partir de l'équivalence, les ions permanganate que l'on ajoute s'accumulent. La solution devient donc violette.

L'équivalence est repérée par la persistance de la coloration violette dans le becher.

3) Le chlorure de manganèse a probablement un rôle de catalyseur. Une réaction support de titrage doit en effet être très rapide pour que le dosage soit efficace.

4) L'équivalence est définie par l'apport des deux réactifs de la réaction support de titrage dans les proportions stœchiométriques, donc par la relation :

$$\frac{n_{\text{MnO}_4^-} \text{ apportés à la burette à } v_{\text{éq}}}{2} = \frac{n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \text{ introduits initialement dans le becher}}{5}$$

$$\frac{c_0 v_{\text{éq}}}{2} = \frac{m_0}{5M}$$

... où M est la masse molaire de l'oxalate de sodium $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$: $M = 133,999 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (on recherche dans des tables des masses molaires avec 6 chiffres significatifs, on est ainsi sûr que l'incertitude sur M sera négligeable par rapport aux incertitudes sur les mesures de m_0 et $v_{\text{éq}}$).

$$c_0 = \frac{2m_0}{5M v_{\text{éq}}} = 0,020273 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

N.B. le résultat numérique indiqué ci-dessus est celui affiché par la calculatrice. Ce n'est pas le résultat définitif car il faut maintenant savoir quels chiffres sont significatifs en évaluant l'incertitude. Il s'agit d'une **évaluation de type B** car basée sur une évaluation des différents termes d'incertitude par l'expérimentateur lors d'un titrage unique et leur combinaison par la formule de propagation.

Si on néglige l'incertitude sur M , la formule de composition des incertitudes donne :

$$\frac{u(c_0)}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{u(m_0)}{m_0}\right)^2 + \left(\frac{u(v_{eq})}{v_{eq}}\right)^2}$$

L'incertitude-type $u(m_0)$ est estimée à $\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)$ mg = **0,58 mg** (pour une balance de classe I, la précision est égale à l'échelon de vérification, ici $e = 1$ mg) et on divise par $\sqrt{3}$.

L'incertitude-type sur v_{eq} est due essentiellement à la lecture du volume à la burette si on estime que l'équivalence a été détectée « à la goutte près ». Elle contient donc essentiellement deux facteurs :

- la tolérance de la burette, indiquée à $\pm 0,03$ mL par le fabricant, soit $u_1(v_{eq}) = \left(\frac{0,03}{\sqrt{3}}\right)$ mL = 0,017 mL ;
- l'incertitude due à l'arrondi de lecture ; le volume 18,7 mL indiqué correspond nécessairement à une position du ménisque qui était situé à $\pm 0,05$ mL de cette graduation sur la burette, soit $u_2(v_{eq}) = \left(\frac{0,05}{\sqrt{3}}\right)$ mL = 0,029 mL

On estime donc l'incertitude sur v_{eq} $u(v_{eq}) = \sqrt{u_1(v_{eq})^2 + u_2(v_{eq})^2} \approx 0,034$ mL.

On peut maintenant calculer :

$$\frac{u(c_0)}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{0,58}{127}\right)^2 + \left(\frac{0,034}{18,7}\right)^2} = 4,9 \cdot 10^{-3} = 0,49\%$$

$$u(c_0) = 4,9 \cdot 10^{-3} \times c_0 \approx 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Finalement :

$$c_0 = 0,02027 \pm 0,00010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

L'écart normalisé entre la valeur qu'on vient de déterminer et la valeur écrite sur le flacon vaut :

$$z = \frac{0,0300 - 0,02027}{0,00010} = 97 \gg 2$$

Ce « z-score » est largement supérieur à 2 : on peut ainsi affirmer avec quasi-certitude que la solution n'a plus le titre indiqué sur le flacon. On constate qu'environ le tiers des ions permanganate se sont transformés en MnO_2 . On peut interpréter ce phénomène par le fait que les ions permanganate sont des ions instables dans l'eau (ils sont en domaine disjoint avec l'eau sur le diagramme potentiel-pH du manganèse ; ils tendent à oxyder lentement l'eau...).

Remarque : on a versé les ions permanganate dans les ions oxalate et non l'inverse, afin que le milieu soit suffisamment réducteur. Les ions MnO_4^- sont ainsi transformés en ions Mn^{2+} par la réaction support de titrage, et non pas en MnO_2 qui précipiterait.