

TP17 – Titrages avec suivi potentiométrique



Utiliser la potentiométrie pour suivre des titrages, l'un par précipitation, l'autre d'oxydoréduction.

Données

- Produit de solubilité : chlorure d'argent AgCl : $\text{p}K_s = 9,8$; chromate d'argent Ag_2CrO_4 : $\text{p}K_{s2} = 12$.
- Potentiels standard à 25 °C : $E_1^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$; $E_2^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$

Travail préparatoire

1. Titration par précipitation des ions chlorure par les ions argent(I) :

- Ecrire la condition de formation du chlorure d'argent dans une solution contenant des ions chlorure à la concentration de $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- En déduire le volume (supposé très faible) de solution de nitrate d'argent ($C = 1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) à introduire pour former le solide.
- Ecrire la condition de formation du chromate d'argent.

2. Titration redox des ions fer(II) par les ions permanganate :

- Ecrire les demi-équations des couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.
- En déduire les relations de Nernst correspondantes.

1. Titration des ions chlorure Cl^- par les ions argent(I)

Les ions chlorure Cl^- sont titrés par les ions argent(I). La détection du point équivalent se fait ici par potentiométrie. La mise en œuvre de la technique nécessite de relier au potentiomètre deux électrodes :

- Électrode de référence : **électrode au calomel saturée (ECS) avec allonge de protection !**
- Électrode indicatrice dont le potentiel dépend de la concentration des ions argent(I) : **électrode d'argent**

Le millivoltmètre mesure la tension entre les deux électrodes :

$$u = E_{ind} - E_{ref}$$

$$u = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log\left(\frac{[\text{Ag}^+]}{C^\circ}\right) - E_{ref}$$

$$u = Cte + 0,06 \log\left(\frac{[\text{Ag}^+]}{C^\circ}\right)$$

La tension mesurée est donc bien indicatrice/dépendante de la concentration des ions Ag^+ .

L'équivalence peut également être repérée par colorimétrie. On introduit pour cela une goutte de solution de chromate de potassium (K_2CrO_4). L'équivalence est repérée par l'apparition d'un précipité rouge, le chromate d'argent.

Solutions disponibles

- Nitrate d'argent à $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
- Chlorure de potassium à doser de concentration de l'ordre de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
- Chromate de potassium

- ✓ Ecrire l'équation de réaction de la transformation support du titrage.
- ✓ Proposer des volumes de réactifs pour procéder à la vérification de la concentration des ions chlorure.
- ✓ Réaliser le titrage et repérer l'équivalence par colorimétrie,
- ✓ Répéter le titrage en mettant en place un suivi potentiométrique.
- ✓ En déduire la concentration des ions chlorure et évaluer l'incertitude associée.

2. Titrage des ions fer(II) par les ions permanganate

Les ions fer(II) Fe^{2+} sont titrés par les ions permanganate. La détection du point équivalent se fait ici aussi par potentiométrie :

- Electrode de référence : **ECS sans allonge de protection !**
- Electrode indicatrice : **électrode de platine** (couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$)

Le millivoltmètre mesure la tension entre les deux électrodes :

$$u = E_{ind} - E_{ref}$$

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

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

La tension mesurée est cette fois indicatrice/dépendante de rapports de concentrations. Ces concentrations évoluant pendant le titrage, on dispose d'une grandeur qui va varier tout au long de l'ajout de la solution titrante.

Solutions disponibles

- Solution de « sel de Mohr » (ou sulfate double de fer(II) et d'ammonium : $\text{FeSO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 6 \text{ H}_2\text{O}$) qui est une source stable d'ions Fe^{2+} . La concentration des ions Fe^{2+} est de l'ordre de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Solution de permanganate de potassium de concentration égale à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

- ✓ Ecrire l'équation de réaction support du titrage. Calculer la constante d'équilibre associée à cette équation de réaction.
- ✓ Proposer des volumes de réactifs pour procéder à la vérification de la concentration des ions fer(II).
- ✓ Evaluer le volume équivalent par colorimétrie, puis par potentiométrie.
- ✓ Déterminer la concentration exacte des ions fer(II) et évaluer l'incertitude associée.

3. A la fin de la séance

- Evacuation des produits : Evacuation des solutions contenant des cations métalliques dans une poubelle spécifique :



- La paille est lavée et remise en ordre à la fin de la séance.
- Se laver les mains avant de quitter la salle.