

Etude et réalisation de deux dosages d'oxydoréduction

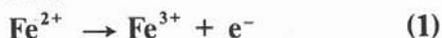
Ce qu'il faut savoir sur...



la réaction entre l'ion permanganate et l'ion fer (II)

Les expériences de la figure 1 montrent que :

– les ions fer (II), Fe^{2+} se transforment en ions fer (III), Fe^{3+} selon :



– les ions permanganate MnO_4^- se décolorent. On interprète ce fait par la transformation des ions permanganate (violets) en ions manganèse Mn^{2+} (incolore). La réaction ayant lieu en milieu acide, on écrit :



La réaction 1 est une oxydation de l'ion Fe^{2+} : elle fait intervenir le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

La réaction 2 est une réduction de l'ion MnO_4^- : elle fait intervenir le couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

En multipliant l'équation (1) par 5 et l'équation (2) par 1, on obtient l'équation-bilan de la réaction en additionnant membre à membre et en éliminant les électrons.

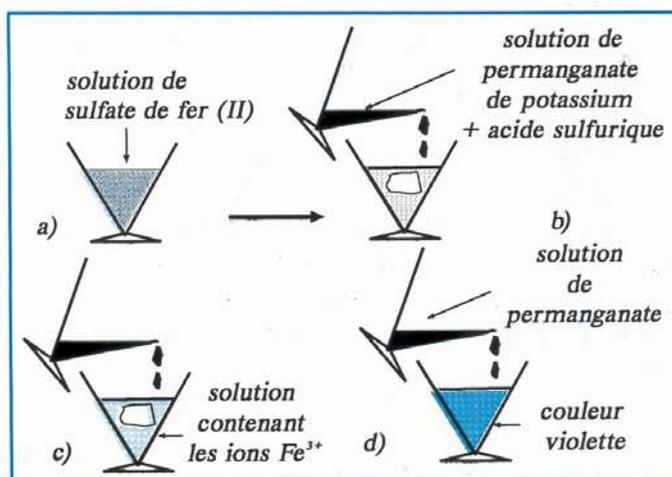
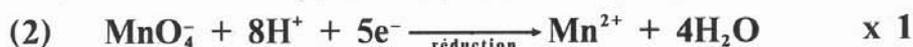


Fig. 1. Action de l'ion permanganate MnO_4^- sur l'ion fer (II), Fe^{2+} .

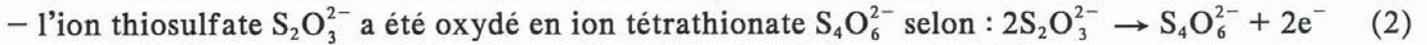
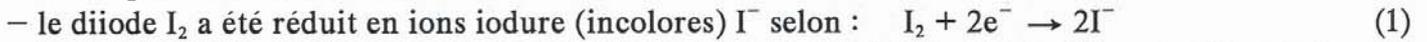
- L'ion Fe^{2+} colore la solution en vert.
- La solution de permanganate se décolore en présence de Fe^{2+} .
- Les ions Fe^{2+} se transforment en ions Fe^{3+} .
- Tous les ions Fe^{2+} ont été transformés en Fe^{3+} . La couleur violette de l'ion MnO_4^- persiste.



2 la réaction entre le diiode et l'ion thiosulfate

Les expériences de la figure 2 montrent que le diiode I_2 disparaît en présence d'une solution de thiosulfate de sodium ($2Na^+ + S_2O_3^{2-}$).

On interprète ces faits comme suit :



La réaction (1) est une réduction de I_2 : elle fait intervenir le couple I_2/I^- .

La réaction (2) est une oxydation de l'ion $S_2O_3^{2-}$: elle fait intervenir le couple $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$.

L'équation-bilan de l'oxydoréduction s'obtient en ajoutant (1) et (2) membre à membre et en éliminant les électrons.

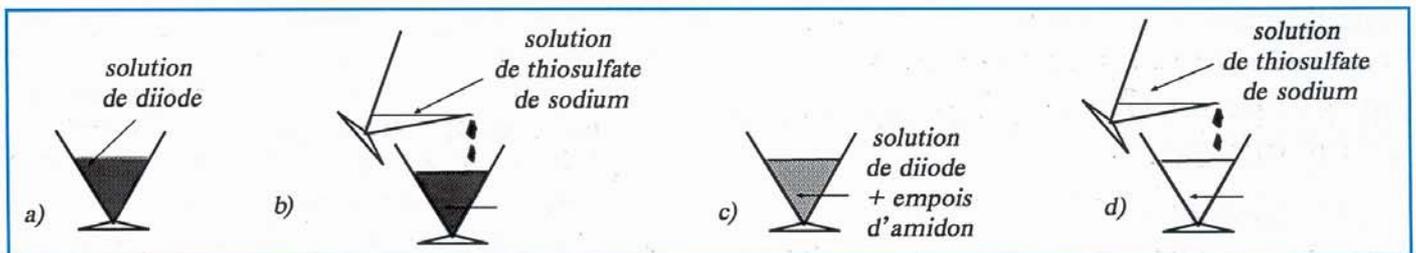
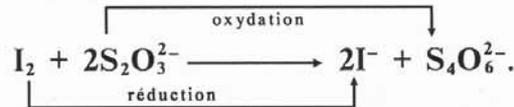


Fig.2. Action de l'ion thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ sur le diiode I_2 .

a) Le diiode I_2 colore la solution en brun-orangé. b) La solution de diiode se décolore en présence de $S_2O_3^{2-}$. c) La solution de diiode additionnée d'empois d'amidon prend une couleur bleu. d) La couleur bleu s'estompe et disparaît quand on verse un excès de thiosulfate.

3 les dosages d'oxydoréduction

a) But d'un dosage

Le but d'un dosage (ou titrage) est de déterminer la concentration molaire d'une espèce chimique dans une solution.

$$\text{concentration molaire en mol.L}^{-1} \rightarrow c = \frac{n}{V}$$

n → quantité de matière (en mol) de l'espèce à doser
 V → volume de la solution en L

b) Principe du dosage

* Pour déterminer la concentration d'une substance, il faut la faire réagir totalement avec une autre substance appelée "réactif titrant" et ajoutée en quantité connue (fig. 3).

* Le réactif titrant est versé jusqu'à ce que l'équivalence soit réalisée.

On dit qu'il y a équivalence lorsque l'espèce chimique à doser et le réactif titrant ont été mélangés en proportions stœchiométriques.

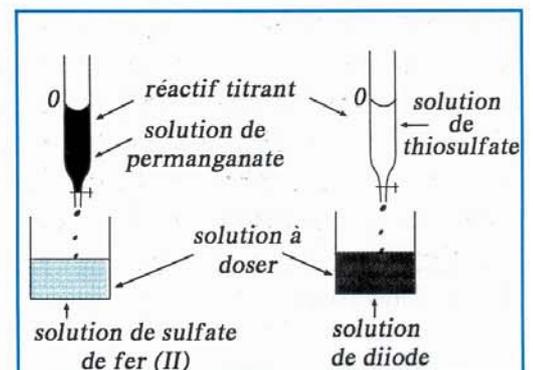


Fig. 3. Principe de deux dosages d'oxydoréduction.

A gauche, la réaction est celle étudiée au §1.

A l'équivalence, on a : $\frac{n_{MnO_4^-}}{1} = \frac{n_{Fe^{2+}}}{5}$

A droite, la réaction est celle étudiée au §2.

A l'équivalence, on a : $\frac{n_{I_2}}{1} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2}$

Techniques expérimentales

DOSER LES IONS FER (II) PAR LES IONS PERMANGANATE

1) But

Déterminer la concentration des ions Fe^{2+} dans une solution de sulfate de fer (II).

2) Principe

- * La solution à doser est une solution de sulfate de fer (II) de concentration c_r , inconnue.
- * Le réactif titrant est une solution de permanganate de potassium de concentration $c_o = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- * L'équivalence est obtenue lorsque la solution dosée se teinte en rose.

3) La réaction de dosage

- * la réaction de dosage est celle du § 1 page 155.
- * La relation entre les quantités de matière est dans la légende de la figure 3 page 155.

4) Mode opératoire

- Remplir la burette de permanganate. Ajuster le niveau du liquide à la graduation zéro (fig. 1).
- Prélever, avec une pipette jaugée munie d'un pipeteur, $v_r = 10 \text{ mL}$ de la solution de sulfate de fer (II) à doser (fig. 2).
- Verser la solution à doser dans un becher et introduire le petit aimant.
- Disposer l'ensemble sur l'agitateur.
- Mettre en marche l'agitateur et verser progressivement la solution de permanganate.
- Arrêter de verser dès que la couleur rose persiste et noter le volume v_o versé (volume équivalent).
- faire un second dosage en procédant plus lentement à l'approche de l'équivalence (fig. 3).

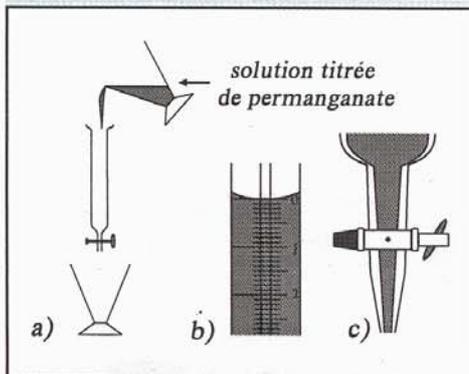


Fig. 1. Remplissage de la burette.

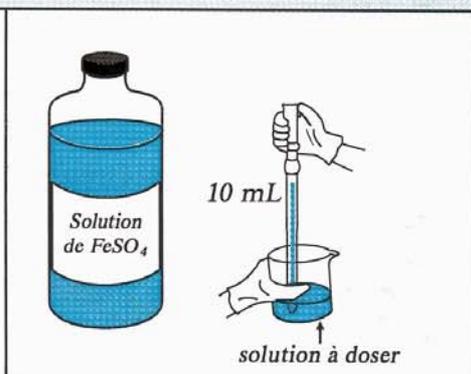


Fig. 2. Prélèvement de la solution à doser

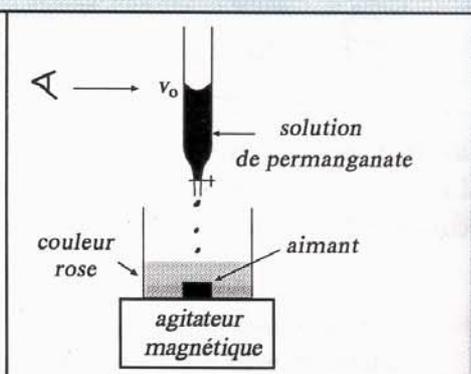


Fig. 3. Réalisation de l'équivalence.

Activités

1) Pourquoi un second dosage est-il nécessaire ?

2) Le volume v_o à l'équivalence peut-être déterminé à une goutte près (1/20 mL).

Déterminez la précision de la mesure de v_o si $v_o = 12,2 \text{ mL}$.

3) Ecrivez la relation entre c_r , v_r , c_o et v_o . (Reportez-vous au § 3 page 155).

4) Calculez c_r avec les données dont vous disposez.

DOSER LE DIODE PAR L'ION THIOSULFATE

1) But

Déterminer la concentration de I_2 dans une solution de diode.

2) Principe

- * La solution à doser est une solution de diode de concentration c_o inconnue.
- * Le réactif titrant est une solution de thiosulfate de sodium de concentration $c_r = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- * L'équivalence est obtenue lorsque la solution à doser se décolore.

3) La réaction de dosage

- * La réaction de dosage est celle du § 2 page 155.
- * La relation entre les quantités de matière est donnée dans la légende de la figure 3 page 155.

4) Mode opératoire

- Remplir la burette de solution de thiosulfate et ajuster le zéro de la graduation.
- Prélever avec une pipette jaugée munie d'un pipeteur $v_o = 10 \text{ mL}$ de la solution de diode à doser.
- Verser ce volume dans un becher et introduire le petit aimant (fig. 2).
- Disposer l'ensemble sur l'agitateur.
- Mettre en marche l'agitateur et verser progressivement la solution de thiosulfate.
- Lorsque la couleur brune du diode s'éclaircit jusqu'au jaune paille, ajouter 1 cm^3 d'empois d'amidon.
- Continuer à verser le thiosulfate et arrêter dès que la solution à doser est incolore. Noter le volume v_r versé (fig. 3).
- faire un second dosage en procédant plus lentement à l'approche de l'équivalence.

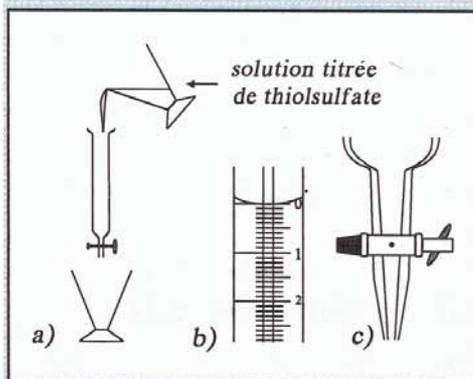


Fig. 1. Remplissage de la burette.

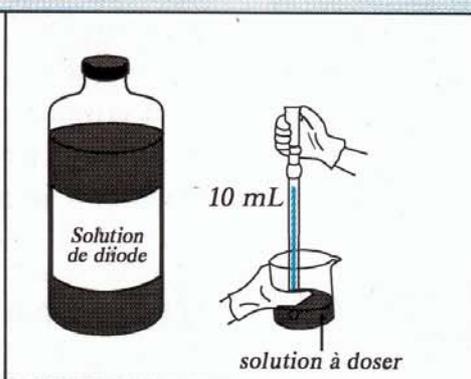


Fig. 2. Prélèvement de la solution à doser

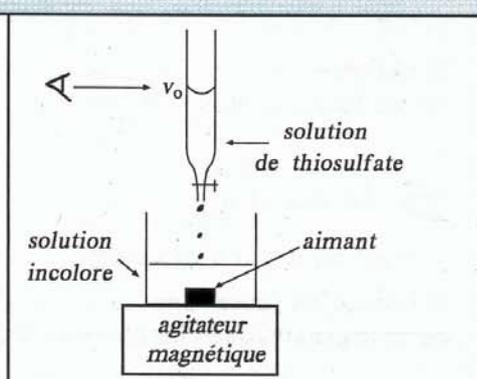


Fig. 3. Réalisation de l'équivalence.

Activités

1) Pourquoi est-il préférable d'ajouter l'empois d'amidon à l'approche de l'équivalence plutôt qu'au début du dosage ?

2) Ecrivez la réaction de dosage.

3) Quelle est la relation entre c_o , v_o , c_r , v_r ?

4) Calculez c_o si $v_r = 11,2 \text{ mL}$.

Tests

Vérifiez vos connaissances sur...

1 la réaction entre MnO_4^- et Fe^{2+}

Complétez

- a) $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \dots + \text{e}^-$.
b) $\text{MnO}_4^- + \square \text{H}^+ + \square \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \square \text{H}_2\text{O}$.
c) $\text{MnO}_4^- + \square \text{H}^+ + \square \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \square \text{H}_2\text{O} + \square \text{Fe}^{3+}$.

2 les observations faites au cours de la réaction entre MnO_4^- et Fe^{2+} .

Quelle est la couleur de :

- a) MnO_4^- ? b) Fe^{2+} ? c) Mn^{2+} ? d) Fe^{3+} ?
2) Qu'observe-t-on quand on verse une solution de permanganate dans une solution de sulfate de fer (II) ?

3 la réaction entre I_2 et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

- a) $\text{I}_2 + \square \text{e}^- \rightarrow \dots$
b) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \dots + \square \text{e}^-$
c) $\text{I}_2 + \square \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \square \text{I}^- + \square \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

4 les observations faites au cours de la réaction entre I_2 et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

- 1) Quelle est la couleur de :
a) I_2 ? b) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$? c) I^- ? d) $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$?
2) Qu'observe-t-on lorsqu'on verse une solution de thiosulfate dans une solution de diiode ?

5 le but d'un dosage

- a) Quel est le but d'un dosage ?
b) Lorsqu'on dose une solution de FeSO_4 par le permanganate, que cherche-t-on à déterminer ?

6 le réactif titrant

- a) Qu'appelle-t-on réactif titrant ?
b) Quel est le réactif titrant dans le cas du test 5, question b ?

7 l'équivalence

- a) Quand dit-on que, dans un dosage, on a réalisé l'équivalence ?
b) Dans le cas de la réaction du test 1, question c, quelle est la relation entre les quantités de matière de MnO_4^- et Fe^{2+} à l'équivalence ?
c) Comment constate-t-on expérimentalement que l'équivalence est réalisée ?

8 le mode opératoire d'un dosage

Vous désirez déterminer la concentration en I_2 d'une solution. Décrivez le mode opératoire :

- a) à l'aide de phrases ;
b) à l'aide de schémas légendés.

9 la verrerie utilisée pour un dosage

Schématisez :

- a) une pipette jaugée ;
b) un becher
c) une burette ;
d) un erlenmeyer ;
e) un verre à pied ;
f) une fiole jaugée.

10 l'équivalence entre I_2 et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

- a) Dans le cas de la réaction du test 3, question c, quelle est la relation entre les quantités de matière de I_2 et $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ à l'équivalence ?
b) Comment constate-t-on expérimentalement que l'équivalence est réalisée ?

Exercices

Appliquez vos connaissances

11 Manganimétrie

– On souhaite déterminer la concentration en Fe^{2+} d'une solution de sulfate de fer (II).

- Quel réactif titrant faut-il utiliser ? Que faut-il indiquer sur l'étiquette du flacon contenant le réactif titrant ?
- Quelle solution faut-il introduire dans la burette ? dans le becher ?
- Comment constate-t-on que l'équivalence est réalisée ? Quelle indication faut-il alors noter ?

12 Iodométrie

On souhaite déterminer la concentration en diiode d'une solution.

- Quel réactif titrant faut-il utiliser ? Que faut-il indiquer sur l'étiquette du flacon contenant le réactif titrant ?
- Quelle solution faut-il introduire dans la burette ? dans le becher ?
- Quel indicateur faut-il ajouter pour déceler l'équivalence ?
Quand et où faut-il ajouter cet indicateur ?
- Que constate-t-on lorsque l'équivalence est réalisée ? Quelle indication faut-il alors noter ?

13 Dosage d'une solution de diiode

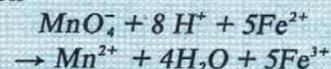
- On veut préparer un litre d'une solution de thiosulfate de sodium de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
Quelle masse de cristaux $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ faut-il dissoudre ?
- Cette solution est utilisée pour doser une solution de diiode. Schématisez le dispositif expérimental et décrivez le dosage.
- Calculez la concentration de la solution de diiode sachant que le volume de thiosulfate versé pour réaliser l'équivalence est de 6,2 mL et que le volume de solution à doser est de 10 mL.

14 Exercice résolu

- Une solution de sulfate de fer (II) est obtenue en dissolvant 9 g de cristaux hydratés ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) dans un demi-litre d'eau.
Calculez la concentration de cette solution.
- Une solution de permanganate de potassium est obtenue en dissolvant 1,58 g de cristaux dans un litre d'eau.
Calculez la concentration de cette solution.
- Quel volume de solution de permanganate faut-il mélanger avec 100 mL de solution de sulfate de fer (II) pour réaliser l'équivalence ?

Solution

- * Calculons la masse molaire de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
On trouve 278 g.mol^{-1} .
* Calculons la quantité de matière correspondante : $n = \frac{m}{M} = \frac{9}{278} = 3,24 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.
* Calculons la concentration molaire :
 $c = \frac{n}{V} = \frac{3,24 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = 6,48 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- * calculons la masse molaire de KMnO_4 . On trouve 158 g.mol^{-1} .
* Calculons la quantité de matière correspondante : $n = \frac{m}{M} = \frac{1,58}{158} = 10^{-2} \text{ mol}$.
* Calculons la concentration molaire :
 $c = \frac{n}{V} = \frac{10^{-2} \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- la réaction :



montre qu'à l'équivalence : $\frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{1} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{5}$
Avec $n = cv$, on a donc :

$$C_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{\text{MnO}_4^-} = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot V_{\text{Fe}^{2+}}}{5}$$
$$V_{\text{MnO}_4^-} = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot V_{\text{Fe}^{2+}}}{5 C_{\text{MnO}_4^-}} = \frac{6,48 \cdot 10^{-2} \cdot 100}{5 \times 10^{-2}} = 129,6 \text{ mL}$$