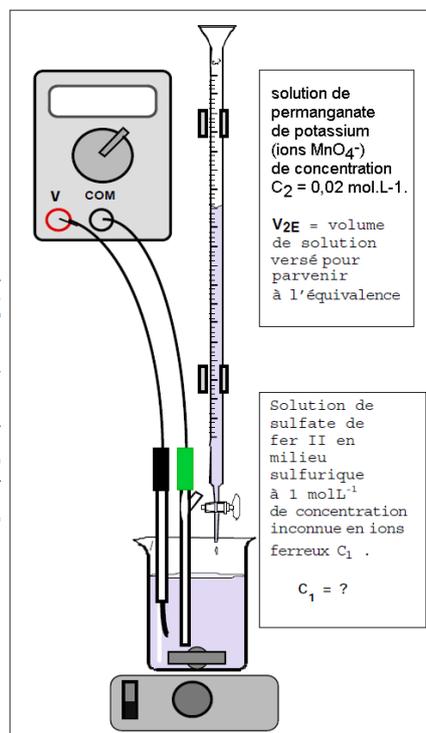


Titration potentiométrique des ions fer (II) par les ions permanganate

On réalise le titrage d'un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ d'une solution de sel de Mohr (ions Fe^{2+}), de concentration C_1 , par une solution de permanganate de potassium (ions MnO_4^-) de concentration $C_2 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.

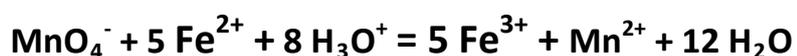
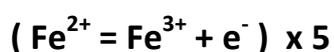
La réaction de titrage est une réaction d'oxydoréduction suivie par potentiométrie à l'aide de deux électrodes : une électrode de mesure en platine et une électrode de référence à l'argent/chlorure d'argent.

. Dispositif expérimental :



. Réaction de titrage :

Les couples redox qui interviennent dans la réaction de titrage sont les couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$:



La constante d'équilibre de la réaction est :

$$K^{\circ} = \frac{[\text{Mn}^{2+}].[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-].[\text{H}_3\text{O}^+]^8.[\text{Fe}^{2+}]^5}$$

Pour le couple redox $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$, l'expression de l'équation de Nernst est :

$$E_1 = E^{\circ}_1 + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-].[\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad \text{avec } E^{\circ}_1 = E^{\circ}_{(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})}$$

Pour le couple redox $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$, l'expression de l'équation de Nernst est :

$$E_2 = E^{\circ}_2 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad \text{avec } E^{\circ}_2 = E^{\circ}_{(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})}$$

A l'équilibre, les potentiels de Nernst des différents couples sont égaux :

$$E_1 = E_2$$

D'où :

$$E^{\circ}_1 + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-].[\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = E^{\circ}_2 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2 = \frac{0,06}{5} \left(5 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} - \log \frac{[\text{MnO}_4^-].[\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

$$E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2 = \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}].[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-].[\text{H}_3\text{O}^+]^8.[\text{Fe}^{2+}]^5} = \frac{0,06}{5} \log K^{\circ}$$

$$\log K^{\circ} = 5 (E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2) / 0,06$$

$$K^{\circ} = 10^{\frac{5 (E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2)}{0,06}}$$

$E^{\circ}_{(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})} = 0,68 \text{ V}$ (en milieu sulfurique) et $E^{\circ}_{(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})} = 1,51 \text{ V}$.

$$\text{On a alors : } K = 10^{\frac{5 \times (1,51 - 0,68)}{0,06}} = 1,47 \cdot 10^{69}$$

La réaction est donc totale et l'expérience montre qu'elle est rapide et unique (3 caractéristiques d'une réaction de titrage)

Tableau d'avancement pour un volume V_2 de solution de permanganate de potassium versé :

| | MnO_4^- | $+ 5 \text{Fe}^{2+}$ | $+ 8 \text{H}_3\text{O}^+$ | $= 5 \text{Fe}^{3+}$ | $+ \text{Mn}^{2+}$ | $+ 12 \text{H}_2\text{O}$ |
|---------------------|---------------------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------|--------------------|---------------------------|
| Avant l'équivalence | $C_2V_2 - \xi = 0$ (réactif limitant) | $C_1V_1 - 5\xi$ | Excès | 5ξ | ξ | Excès (Solvant) |
| A l'équivalence | $C_2V_{2E} - \xi' = 0$ | $C_1V_1 - 5\xi' = 0$ | Excès | $5\xi'$ | ξ' | Excès |
| Après l'équivalence | $C_2V_2 - \xi'$ | 0 (Réactif limitant) | Excès | $5\xi'$ | ξ' | Excès |

A l'équivalence, les réactifs sont mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage. D'où :

$$\xi' = C_2V_{2E} = \frac{C_1V_1}{5} \quad \text{et :} \quad C_1 = \frac{5 C_2V_{2E}}{V_1}$$

. Détermination du potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

Quand le volume de solution de permanganate de potassium versé, V_2 , est inférieur au volume équivalent, V_{2E} , les ions MnO_4^- sont limitant et le potentiel de la solution dépend de celui du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

$$E = E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + 0,06 \log \frac{5C_2 \cdot V_2 / V_{\text{tot}}}{(C_1 \cdot V_1 - 5C_2 \cdot V_2) / V_{\text{tot}}}$$

$$E = E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + 0,06 \log \frac{5C_2 \cdot V_2}{(C_1 \cdot V_1 - 5C_2 \cdot V_2)}$$

Avec $C_1 \cdot V_1 = 5 C_2 \cdot V_{2E}$:

$$E = E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + 0,06 \log \frac{5C_2 \cdot V_2}{(5C_2 \cdot V_{2E} - 5C_2 \cdot V_2)} = E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + 0,06 \log \frac{V_2}{(V_{2E} - V_2)}$$

En posant $x = V_2/V_{2E}$:

$$E = E^\circ_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} + 0,06 \log \frac{x}{(1-x)}$$

A la demi-équivalence ($V_2 = V_{2E}/2$), $x = 1/2$, donc :

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

. Détermination du potentiel standard du couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$

Quand le volume de solution de permanganate de potassium versé, V_2 , est supérieur au volume équivalent, V_{2E} , les ions Fe^{2+} sont limitant et le potentiel de la solution dépend de celui du couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$.

$$E = E^\circ_{(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})} + \frac{0,06}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E = E^\circ_{(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})} + \frac{0,06}{5} \log \frac{(C_2 \cdot V_2 - C_2 \cdot V_{2E}) / V_{\text{tot}}}{C_2 \cdot V_{2E} / V_{\text{tot}}} + 0,096 \log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Sachant que $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est constante et environ égale à 1 mol.L^{-1} :

$$E = E^\circ_{(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})} + \frac{0,06}{5} \log \frac{V_2 - V_{2E}}{V_{2E}}$$

En posant $x = V_2 / V_{2E}$:

$$E = E^\circ_{(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})} + 0,06 \log (x - 1)$$

Pour $x = 2$, soit $V_2 = 2 V_{2E}$:

$$E = E^\circ_{(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+})}$$

. Exploitation des résultats expérimentaux

Le potentiel de l'électrode de référence au l'argent/chlorure d'argent étant $E_{\text{ref}} = 0,220\text{V}$, le potentiel mesuré est :

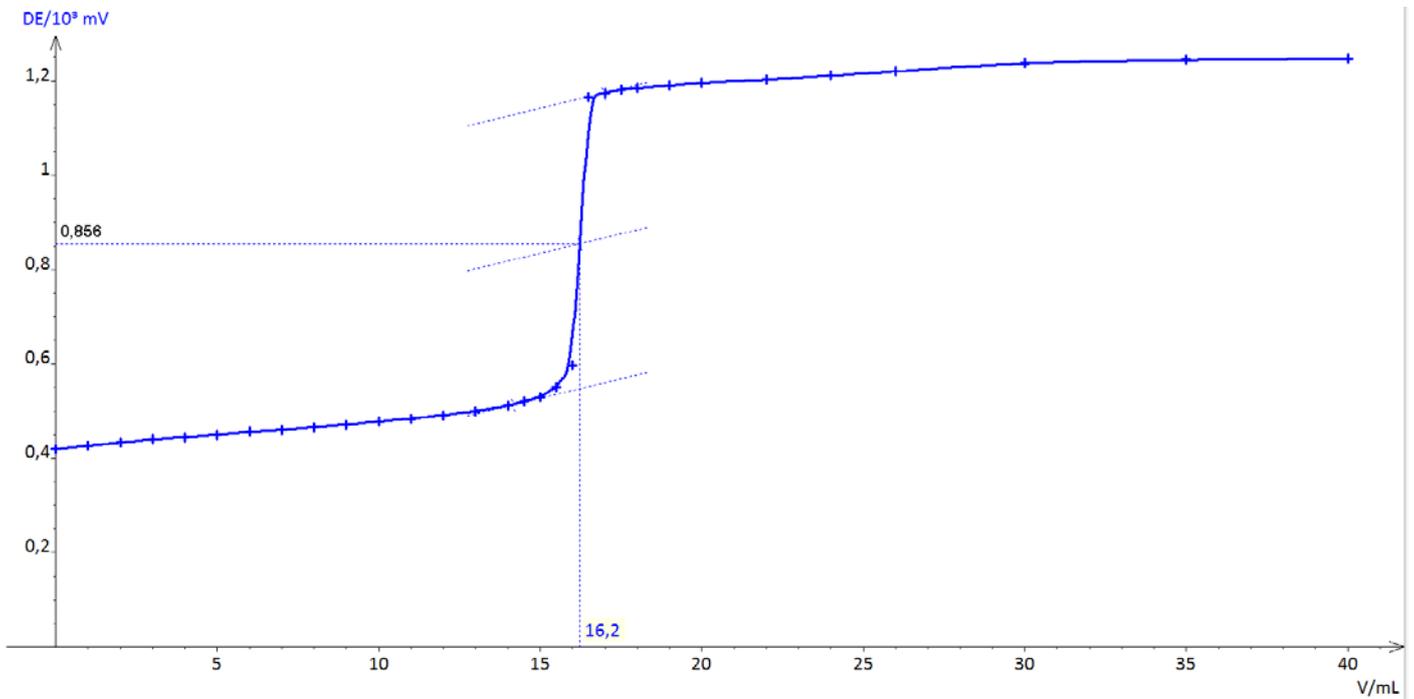
$$\Delta E = E_{\text{sol}} - E_{\text{ref}}$$

D'où :

$$E_{\text{sol}} = \Delta E + E_{\text{ref}} = \Delta E + 0,220 \text{ (en V)}$$

- Détermination de la concentration de la solution de Fer(II)

La courbe ci-dessous représente la différence de potentiel ΔE (mV) en fonction du volume V (mL) de solution de permanganate de potassium versé :



En utilisant la méthode des tangentes, on trouve : $V_{2E} = 16,2$ mL.

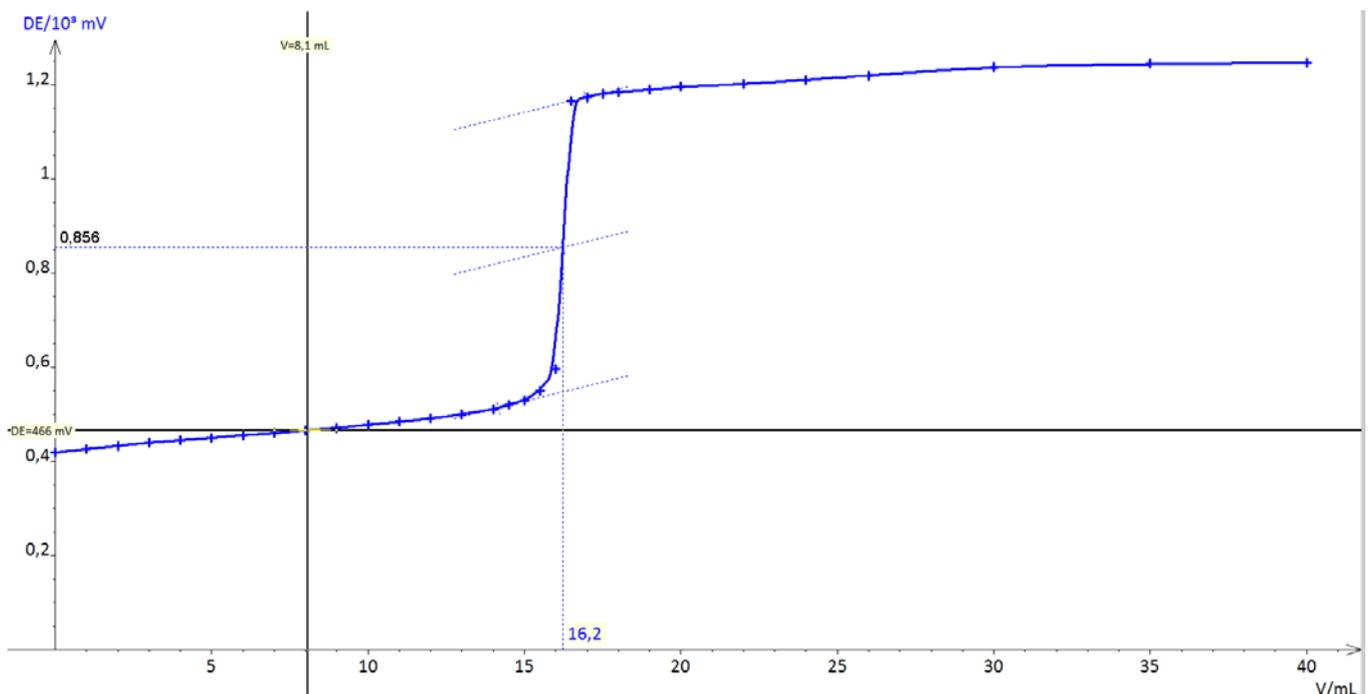
Ainsi, on trouve : $C_1 = \frac{5 C_2 V_{2E}}{V_1} = 5 \times 0,02 \times 16,2/20 = 0,081 \text{ mol.L}^{-1}$

- Détermination du potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

A la demi-équivalence ($V_2 = V_{2E}/2 = 8,1$ mL) , on mesure $\Delta E_{(eq/2)} = 466$ mV.

On en déduit : $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \Delta E_{(eq/2)} + E_{\text{ref}} = 466 + 220 = 686$ mV

La valeur mesurée est proche de la valeur théorique ($E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 680$ mV en milieu acide).

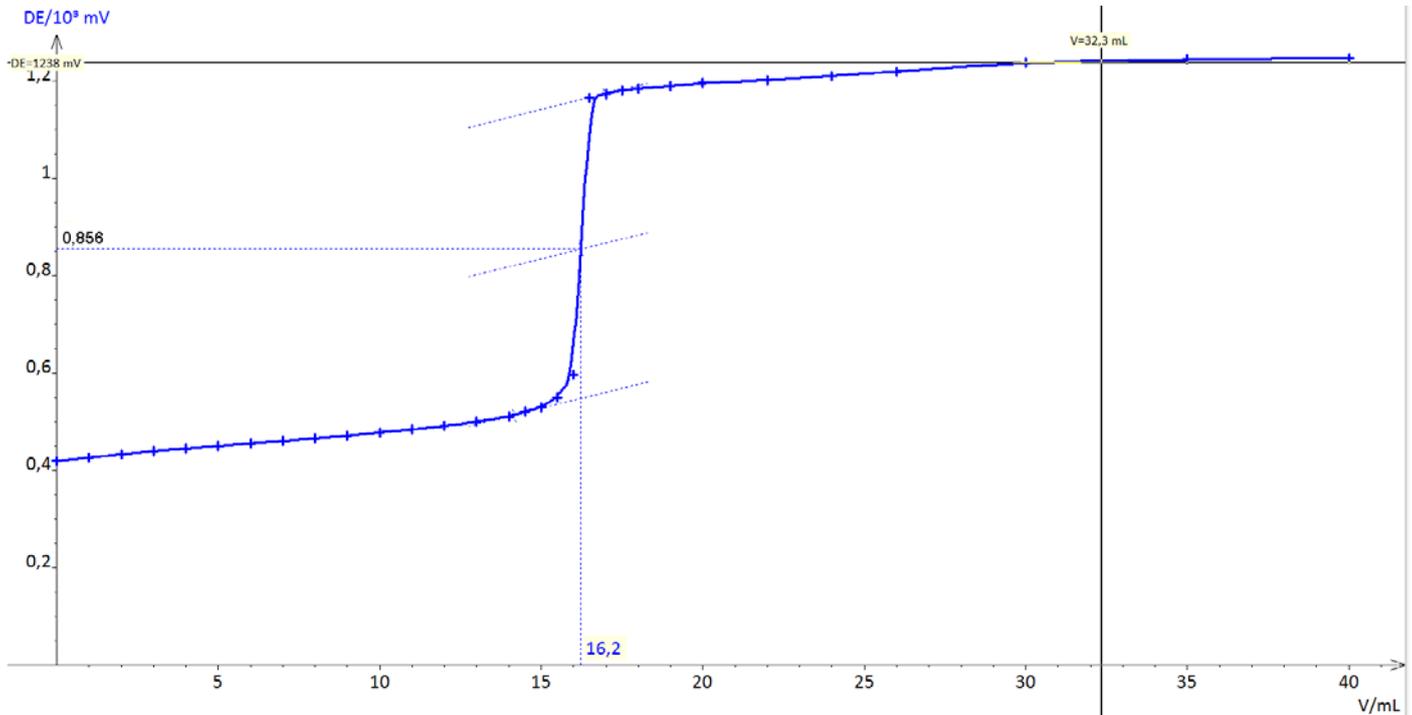


- Détermination du potentiel standard du couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$

A la double équivalence ($V_2 = 2 V_{2E} = 32,4 \text{ mL}$), on mesure $\Delta E_{(2eq)} = 1240 \text{ mV}$.

On en déduit : $E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = \Delta E_{(2eq)} + E_{\text{ref}} = 1240 + 220 = 1460 \text{ mV}$

La valeur mesurée est proche de la valeur théorique ($E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1510 \text{ mV}$).



Remarques :

- On peut également repérer l'équivalence au changement de teinte de la solution : incolore au violet. En effet, seuls les ions MnO_4^- possèdent une teinte violette. Ces derniers colorent la solution à partir de l'équivalence lors du changement de réactif limitant : MnO_4^- avant l'équivalence et Fe^{2+} après l'équivalence.
- La solution d'ions Fe^{2+} ne doit pas être acidifiée par de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique. En effet, même si la réaction de dosage est très favorable (oxydant le plus fort, MnO_4^- , avec le réducteur le plus fort, Fe^{2+}), les ions MnO_4^- peuvent réagir avec les ions Cl^- ($E^\circ(\text{Cl}(\text{g}) / \text{Cl}^-) = 1,36\text{V}$) et les ions Fe^{2+} peuvent réagir avec les ions NO_3^- ($E^\circ(\text{NO}_3^- / \text{NO}(\text{g})) = 0,96\text{V}$). Ce sont des réactions parasites, la réaction de dosage n'est plus unique.

- La solution de permanganate de potassium doit être dans la burette et non dans le bécher car les ions MnO_4^- peuvent réagir avec les ions Mn^{2+} ($E^\circ (\text{MnO}_2 / \text{Mn}^{2+}) = 1,23\text{V}$) qui apparaissent au cours du titrage suivant la réaction :



Cette réaction plus lente que la réaction de titrage est négligeable quand MnO_4^- se trouve dans la burette. Cette réaction est visible après l'équivalence quand MnO_4^- est en excès dans le bécher: coloration marron de la solution laissant un dépôt sur le bécher, témoignant de la formation de MnO_2 .