

**TPG 17 - Manganimétrie : Etalonnage d'une solution de KMnO_4
Potentiométrie : dosage Fe^{2+} par MnO_4^-**

On souhaite doser une solution (S) d'ions Fe^{2+} de concentration C_S inconnue par une solution de permanganate de potassium préalablement étalonnée, en utilisant un suivi potentiométrique.

1- Etalonnage d'une solution de permanganate de potassium ($\approx 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$) par pesées d'oxalate de sodium

Erlenmeyer : oxalate de sodium dissous dans 40 mL d'eau distillée et 10 mL d'acide sulfurique au 1/5^e

Burette : Solution de permanganate de potassium

Augmentation de la vitesse de réaction : chauffage à 80°C (la température doit être toujours supérieure à 60°C) **ou** ajout d'environ 50 mg de MnSO_4 dans l'erenmeyer.

Questions :

1) Ecrire les équations des deux réactions pouvant avoir lieu lors de l'ajout du permanganate de potassium dans l'erenmeyer. Calculer leur constante d'équilibre.

Quelle est la réaction favorisée d'après la thermodynamique ? Expérimentalement, est-ce la réaction qui a effectivement lieu ? Proposer une explication.

2) Pourquoi est-il nécessaire de se placer en milieu acide ?

3) Etablir l'expression littérale de la concentration de la solution de permanganate de potassium et calculer l'ordre de grandeur de la masse d'étalon à peser.

4) Comparer les résultats des étalonnages obtenus avec chauffage ou ajout d'un catalyseur.

2- Tests qualitatifs (à faire par binôme)

Préparer 4 béchers contenant :

- 20 mL de solution de sulfate de fer(II) à environ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- 20 mL de solution de sulfate de fer(II) à environ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ acidifiée à pH 1 par quelques gouttes d'acide sulfurique 1/5^e
- 20 mL de solution de sel de Mohr à environ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- 20 mL de solution de sel de Mohr à environ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ acidifiée à pH 1 (celle à doser dans la partie 3-)

Comparer les couleurs des solutions après la préparation et au cours de la séance. Interpréter ces changements de couleurs.

Conclure quant à la stabilité des ions ferreux en solution aqueuse et justifier l'emploi d'une solution de sel de Mohr acidifiée en TP.

3- Dosage par potentiométrie d'une solution de sel de Mohr par la solution de permanganate de potassium

Bécher : E = 10 mL de solution (S) de sel de Mohr (formule $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) avec 50 mL d'eau distillée et 10 mL d'acide sulfurique au 1/5^e de façon à avoir un pH proche de 1.

Burette : Solution de permanganate de potassium

Electrodes : Electrode de mesure : platine ; Electrode de référence : ECS

Questions :

- 5) *Ecrire l'équation de la réaction de dosage et calculer la constante de réaction associée.*
- 6) *Justifier les conditions opératoires.*
- 7) *Etablir l'expression littérale de la concentration de la solution de sel de Mohr*
- 8) *Retrouver à partir des valeurs relevées $E^\circ(\text{Fe(III)/Fe(II)})$ et $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$; on prendra $E(\text{électrode au calomel}) = 0,242 \text{ V}_{\text{ENH}}$. Calculer les écarts relatifs avec les valeurs tabulées.*
- 9) *Calculer la valeur attendue du potentiel à l'équivalence. Comparer les valeurs expérimentale et attendu du potentiel à l'équivalence.*
- 10) *Quelle influence a le volume d'eau ajouté pour faire plonger les électrodes lors de ce type de dosage ?*
- 11) *Bonus. Comparer les volumes équivalents obtenus par la méthode des tangentes et par la dérivée seconde. Conclure.*

Nettoyage de la verrerie

Constater la présence de traces marron sur la verrerie utilisée pour les solutions de KMnO_4 . De quelle espèce chimique sont-elles la trace ? Proposer une espèce chimique permettant de nettoyer la verrerie souillée.

DONNEES à 25°C

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,68 \text{ V} \quad \text{à pH 1}$$

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = 1,68 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = -0,49 \text{ V}$$

$$\text{pKa}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) : \{1,2 ; 4,3\}$$

$$M(\text{SdM}) = 392,14 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{FeSO}_4) = 151,9 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 134,00 \text{ g.mol}^{-1}$$

NOM :**Feuille de résultats TPG 17****I- ETALONNAGE DE LA SOLUTION DE PERMANGANATE DE POTASSIUM 0,5 %**

Méthode choisie pour accélérer la réaction :

| Essai 1 | Essai 2 | Essai 3 (si besoin) |
|---------|---------|---------------------|
| $m_1 =$ | $m_2 =$ | $m_3 =$ |
| $V_1 =$ | $V_2 =$ | $V_3 =$ |
| $C_1 =$ | $C_2 =$ | $C_3 =$ |

$$C_{KMnO_4} = (\quad \pm \quad)$$

II- TESTS QUALITATIFS**OBSERVATIONS ET CONCLUSIONS :****III- DOSAGE DE LA SOLUTION DE SEL DE MOHR****1,2%** $V_{\text{éq}} =$ mL

$$C_{\text{SdM}} = (\quad \pm \quad)$$