

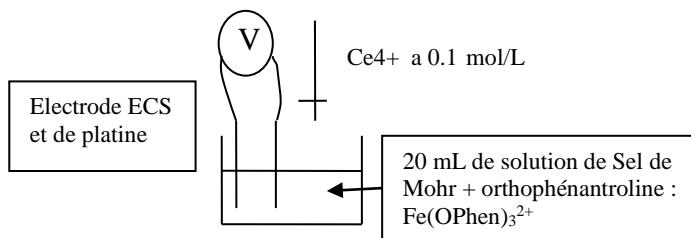
## 14-M-Oxydo-réduction

Bibliographie :

### Intro :

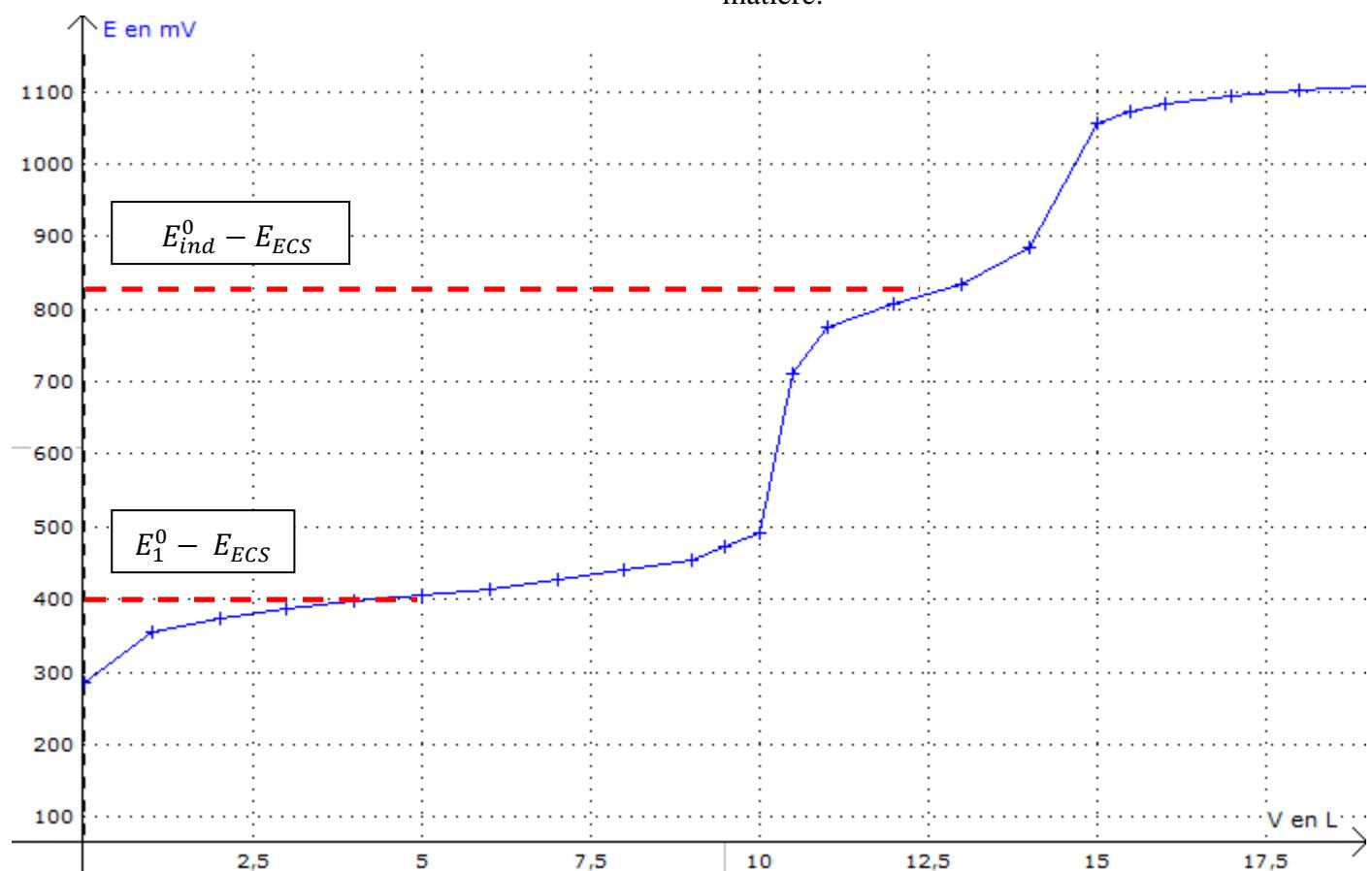
I) Dosage potentiométrique d'une solution de sel de Mohr ( $Fe^{2+}$ ) et de l'orthophénanthroline ferreuse par le cérium  $Ce^{4+}$ . (Sarrazin p 86)

On procède au dosage successif de  $Fe^{2+}$  et de l'orthophénanthroline ferreuse



### Protocole :

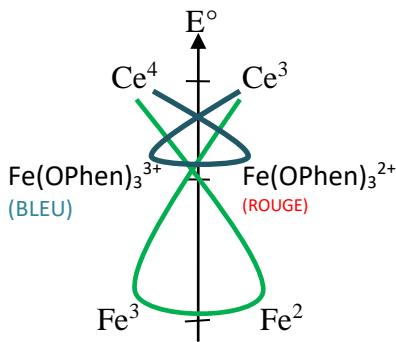
Préparer une solution contenant une quantité (pesée avec précision) de l'ordre de 0,7g d'orthophénanthroline ( $M=198.23$ ) et 1.4g de Sel de Mohr ( $M=392.13$ ) dans 50 mL de solution. Prélever 20 mL de cette solution et la placer dans un bêcher (ce qui représente 40 % en quantité de matière).



Interprétation :

La réaction de dosage :  $Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}$

Lorsqu'il n'y a plus de  $Fe^{2+}$  le  $Ce^{4+}$  va réagir avec la féroïne  $Fe(OPhen)_3^{2+}$  (rouge) pour former du  $Fe(OPhen)_3^{3+}$  (bleu) et du  $Ce^{3+}$ , selon la réaction :  $Ce^{4+} + Fe(OPhen)_3^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe(OPhen)_3^{3+}$

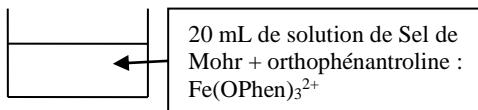


On repère l'équivalence lors du changement de couleur (**Rouge** → **Bleu**) et à l'aide du volume équivalent on peut calculer :

$$[Fe^{2+}] = \frac{[Ce^{4+}] \cdot V_{eq}}{V_{Fe^{2+}}}$$

Cette relation n'est valable que lorsque l'on met très peu d'orthophénanthroline (quelques gouttes) Or ce n'est pas le cas ici c'est pourquoi nous avons 2 saut de potentiel.

Bécher avant le Dosage :



$$n_0 =$$

$$1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol car } 40\% \text{ de } \begin{cases} n_{Fe^{2+}} = \frac{1,4}{392} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{orthophen} = \frac{0,7}{198,23} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{cases}$$

Equation chimique		Fe <sup>2+</sup>	+	p OPhen	=	Fe(OPhen) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>
Etat initial		$n_0$		$n_0$		0
Etat intermédiaire		$n_0 - x_1$		$n_0 - px_1$		$x_1$
Etat final		$n_0 \left(1 - \frac{1}{p}\right)$		0		$x_{1max} = \frac{n_0}{p}$

Au début du dosage c'est le fer libre qui est oxydé par le cérium :  $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$

Equation chimique		Fe <sup>2+</sup>	+	Ce <sup>4+</sup>	=	Fe <sup>3+</sup>	+	Ce <sup>3+</sup>
Etat initial	$x = 0$	$n_0 \left(1 - \frac{1}{p}\right)$		0		0		0
Etat intermédiaire	$x$ quelconque	$n_0 \left(1 - \frac{1}{p}\right) - x_2$		$C_{\text{Ce}4+} \times V - x_2$		$x_2$		$x_2$
Etat à la 1 <sup>ère</sup> équivalence		0		0		$n_1$		$n_1 = n_0 \left(1 - \frac{1}{p}\right)$

A la 1<sup>ère</sup> équivalence on a ajouté  $x_2 \text{ mol} = C_{\text{Ce}4+} \times V_{1eq} = 0,1 \times 10,1 \cdot 10^{-3} = 1,01 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

On peut donc calculer p et trouver la stœchiométrie du complexe puisque  $n_0 \left(1 - \frac{1}{p}\right) - x_2 = 0$

$$\frac{1}{p} = 1 - \frac{x_2}{n_0} = 1 - \frac{1,01 \cdot 10^{-3}}{1,4 \cdot 10^{-3}} = 0,27 \quad \Leftrightarrow \quad p = \frac{1}{0,27} \approx 3,5$$

D'après les calculs on devrait trouver  $V_{1eq} = 9,3 \text{ mL}$  or dans la manip ce n'est pas nous qui avions préparé la solution et donc on ne sait pas si ceux qui avait préparé la solution avaient bien pris 0,7 g d'orthophénanthroline au départ.

Si on refait le calcul avec le bon  $V_{1eq} = 9,3 \text{ mL}$  on trouve  $p = 3$

Ainsi on retrouve bien la stœchiométrie du complexe (TP qu'on peut rentrer dans complexe).

Si on continue à rajouter du  $\text{Ce}^{4+}$  on dose la féroïne :  $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe(Ophen)}_3^{2+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{Fe(Ophen)}_3^{3+}$

Equation chimique		$\text{Ce}^{4+}$	+	$\text{Fe(Ophen)}_3^{2+}$	=	$\text{Ce}^{3+}$	+	$\text{Fe(Ophen)}_3^{3+}$
Etat initial	$X = 0$	<b>0</b>		$x_{1max} = \frac{n_0}{p}$		<b><math>n_1</math></b>		<b>0</b>
Etat intermédiaire	X quelconque	$c_{\text{Ce}^{4+}}(V - V_{1eq}) - x_3$		$\frac{n_0}{3} - x_3$		$n_1 + x_3$		$x_3$
Etat à la 2 <sup>ème</sup> équivalence		<b>0</b>		<b>0</b>		$n_1 + x_{3max}$		$x_{3max}$

A la 2<sup>ème</sup> équivalence :  $c_{\text{Ce}^{4+}}(V_{2eq} - V_{1eq}) - x_{3max} = 0 \quad et \quad x_{3max} = \frac{n_0}{3}$   
 $V_{2eq} = \frac{n_0}{3 \times c_{\text{Ce}^{4+}}} + V_{1eq} = \frac{1.4 \cdot 10^{-3}}{3 \times 0.1} + 9.3 \cdot 10^{-3} \approx 14 \text{ mL}$

C'est bien ce que l'on retrouve sur la courbe

### Remarque sur les $E_1^0$ et $E_{ind}^0$ :

Le potentiel à la première demi-équivalence est proche de 0.68 V (ENH : électrode normal à hydrogène) ce qui est la valeur habituelle de  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$  :  $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,68 \text{ V}$  en milieu sulfate.

Ce qui est tout à fait attendu car c'est les deux couples présents, donc ils fixent le potentiel

$$E = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

A la 2<sup>ème</sup> demi-équivalence c'est le couple orthophénanthroline ferrique / orthophénanthroline férreuse qui fixe le potentiel soit  $E_{ind}^0 = 1.1 \text{ V}$

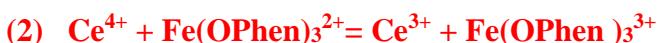
$E^0_2$  est plus faible que les valeurs attendues : il s'établit ici un potentiel mixte avec le couple de l'eau qui va avoir tendance à baisser le couple  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ .

A partir de  $E_1^0$  et  $E_{ind}^0$  il est possible de calculer le  $pK_d$  de dissociation du complexe  $\text{Fe(Ophen)}_3^{3+}$   
 $\text{Fe(Ophen)}_3^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3 \text{ Ophen} \quad (4)$

### Problème dans ma démo :



$$K_1^0 = e^{-\frac{nF}{RT}E_{Fe2+/Fe3+}^0} \quad car \quad E_{Fe2+/Fe3+}^0 = -\frac{RT}{nF} \ln K_1^0$$



$$K_2^0 = e^{-\frac{nF}{RT}E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Fe}(\text{Ophen})_3^{3+}}^0}$$



$$K_3^0 = 10^{-17,7} \quad car \quad pK_D = 17.7$$

En effet (4) = (1) - (2) - (3) d'où  $K_4^0 = \frac{K_1^0}{K_2^0 \times K_3^0}$

$$pK_{D4} = -\log \left( \frac{1}{K_4^0} \right) = -\log \left( 1 / (e^{-\frac{nF}{RT}(E_{Fe2+/Fe3+}^0 - E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Fe}(\text{Ophen})_3^{3+}}^0)} / K_3^0) \right)$$

$$pK_{D4} = -\log \left( e^{-\frac{1 \cdot 96500}{8.314 \cdot 298} (0.68 - 1.1)} / 10^{-17,7} \right) = 24$$

Il y a un problème je devrais trouver  $pK_{D4} = 11,5$  d'après le livre

## II / Procédé Winckler (écolo chimie p 297 + Le Maréchal p 78)

Il s'agit d'une méthode de dosage de l'oxygène contenu dans l'eau afin d'avoir un indicateur de la pollution. Une faible quantité de dioxygène dans l'eau dénote la présence de bactéries qui se nourrissent d'azote, de potassium et de phosphore.

Ce procédé se déroule en plusieurs étapes :

### Etape 1 : Réaction entre le manganèse et l'eau

Dans un erlenmeyer de 250 mL rempli à ras bord d'eau du robinet (manipuler au dessus d'un cristallisoir à cause des risques de débordement), introduire 2,1g de chlorure de manganèse  $MnCl_2$ , 7 pastilles de soude et mettre un agitateur magnétique. Boucher en évitant de laisser de l'air à l'intérieur (sinon on aura pour le dosage une valeur en excès) et agiter. Il y a formation d'un précipité marron. Attendre 30 minutes.

$Mn^{2+}_{(aq)} + 2HO^-_{(aq)} \rightarrow Mn(OH)_{2(s)}$  : Il faut se mettre en milieu basique pour que le dioxygène oxyde  $Mn(II)$  en  $Mn(III)$ . A ce pH, c'est l'hydroxyde  $Mn(OH)_2$  qui est dans le milieu et non  $Mn^{2+}$ . Soude en excès.

$4Mn(OH)_{2(s)} + O_{2(s)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow 4Mn(OH)_{3(s)}$  (1) : Réaction car domaines disjoints.  $O_2$  en défaut. Réaction lente. Obtention d'un précipité marron.

### Etape 2 : Bloquer la réaction précédente et la quantifier.

Ajouter rapidement (pour ne pas laisser le temps à du dioxygène de l'air de se dissoudre ce qui fausserait le dosage) 10 mL d'acide sulfurique concentré (jusqu'à  $pH < 7$ ) au fond de l'rlenmeyer puis 3g d'iodure de potassium. La solution devient limpide et orange.

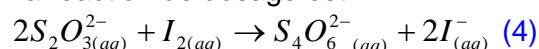
$Mn(OH)_{3(s)} + 4H_3O^+_{(aq)} \rightarrow Mn^{3+}_{(aq)} + 6H_2O_{(l)}$  (2) : on modifie le potentiel de  $Mn(II)$  et  $Mn(III)$ . La réaction précédente n'est plus possible.

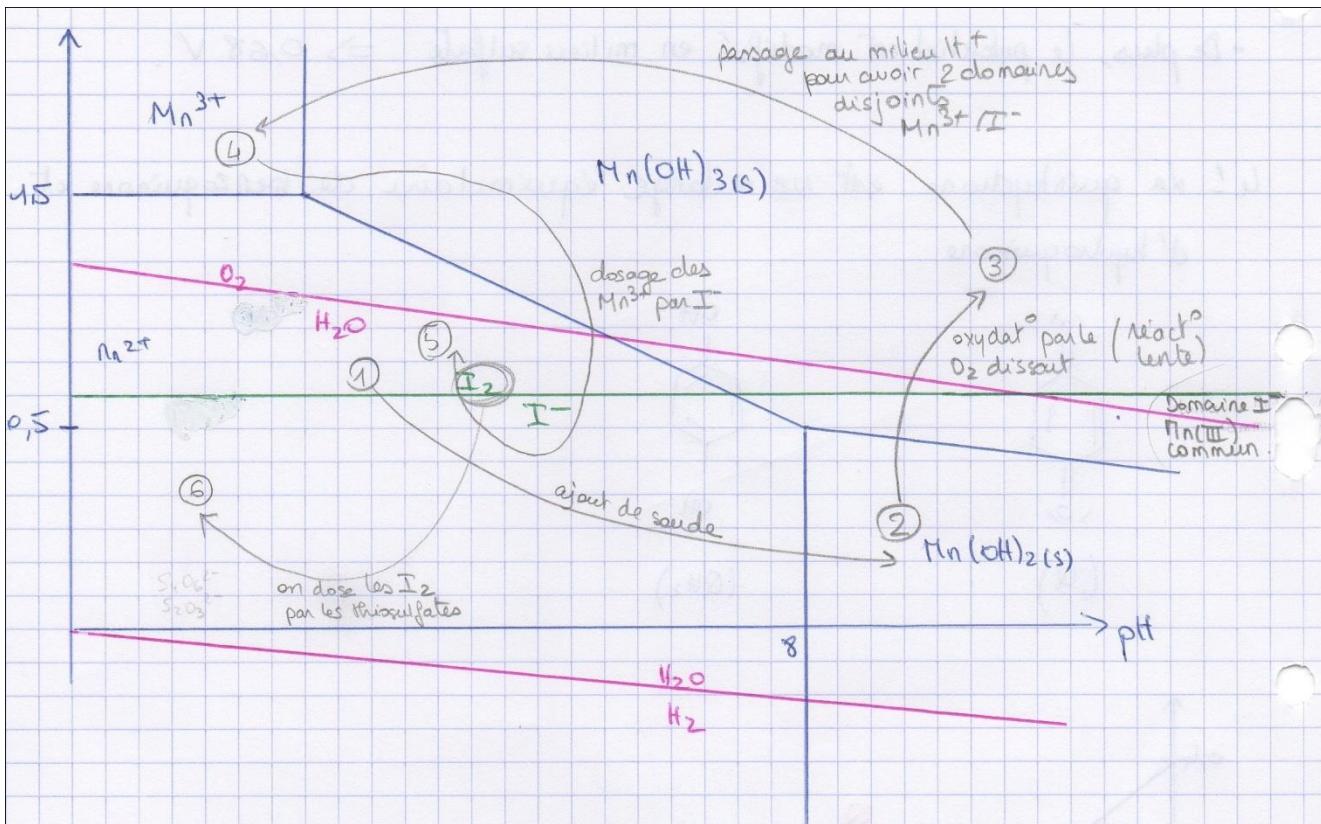
$2Mn^{3+}_{(aq)} + 2I^-_{(aq)} \rightarrow 2Mn^{2+}_{(aq)} + I_{2(aq)}$  (3) : on oppose du KI (en excès pour que  $Mn(III)$  soit totalement réduit) pour former  $I_2$  et avoir une espèce facilement titrable.

### Etape 3 : Dosage du diiode.

Le diiode formé peut alors être dosé grâce au thiosulfate de sodium. Pour cela, on place dans une burette graduée de 25 mL une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,01 mol/L. Dans l'rlenmeyer de 100mL, on place  $V=50$  mL de la solution contenant le diiode et on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon en fin de dosage, c'est-à-dire lorsque la solution est « jaune paille ». On note  $V_{eq}$ , le volume de thiosulfate de sodium versé pour décolorer la solution.

La réaction de dosage est :





$$(4) \rightarrow \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{2} = n_{I_2}$$

$$(3) \rightarrow n_{I_2} = \frac{n_{Mn^{3+}}}{2}$$

$$(2) \rightarrow n_{Mn^{3+}} = n_{Mn(OH)_3}$$

$$(1) \rightarrow \frac{n_{Mn(OH)_3}}{4} = n_{O_2}$$

On obtient donc  $n_{O_2} = \frac{n_{Mn^{3+}}}{4} = \frac{n_{I_2}}{2}$  et finalement  $n_{O_2} = \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{4}$

On trouve expérimentalement :  $V_{eq}=4,8 \text{ mL}$ .

$$[O_2] = \frac{V_{eq} * [S_2O_3^{2-}]}{V_{PE} * 4} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$t_{O_2} = \frac{[O_2]}{M_{O_2}} = 7,68 \text{ mg/L}$$

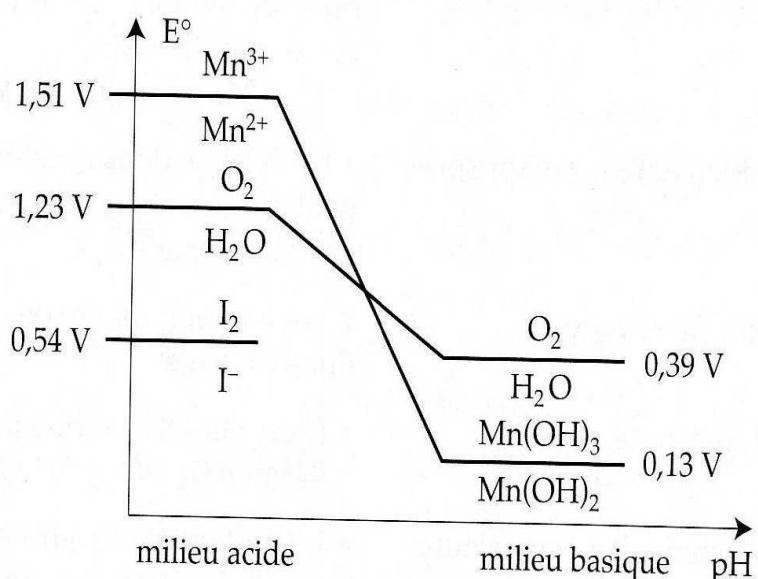
Il est indiqué qu'une valeur supérieure à 7 mg/L indique une eau d'excellente qualité.

## 5.4 DOSAGE DU DIOXYGÈNE DANS L'EAU : MÉTHODE DE WINKLER<sup>11</sup>

Prép.	Prés.	Compr.
<b>3</b>	<b>3</b>	<b>4</b>

Il s'agit de doser par iodométrie le dioxygène dissous dans l'eau. À l'équilibre, sa solubilité dépend de la pression partielle en dioxygène au-dessus de la solution (loi de Henry) ainsi que de la température. Dans les eaux des rivières, les eaux usées, ..., le dioxygène dissous est en permanence consommé par les systèmes chimiques ou biologiques présents dans l'eau ; l'équilibre de Henry n'est pas établi et le dioxygène est en concentration inférieure à la concentration attendue, ce qui est signe de pollution.

### 5.4.1 Dosage de O<sub>2</sub> dans l'eau du robinet<sup>12</sup>



11. Winkler (1836-1904) était un modeste mais très méticuleux professeur de chimie analytique de la deuxième moitié du XIX<sup>e</sup> siècle principalement impliqué en chimie appliquée. Ces activités de chimie analytique l'ont conduit à mettre au point de nombreuses méthodes de dosage. La précision de son travail lui a permis, lors de ses analyses du minéral argyrodite, de détecter un défaut de masse systématique de 7 % ; il en conclut qu'un élément chimique inconnu était présent. Il put l'isoler. Encouragé par les prestigieux chimistes purs de l'époque, Lothard Meyer et Mendeleiev, Winkler poursuivit ses travaux et trouva suffisamment de propriétés de son nouvel élément chimique pour prouver qu'il s'agissait de l'ékasilicium prévu par Mendeleiev lors de l'établissement de la classification périodique. Winkler l'appela germanium.

12. G. André, *Écolochimie, chimie appliquée à l'environnement*, Éd. Culture et technique, 1994, p. 297. Union des physiciens, Union des industries chimiques, Recueil d'épreuves sélectionnées des quatre premières olympiades nationales de la chimie 1990, 48-50.

On se propose de doser le dioxygène dissous dans l'eau du robinet. Les potentiels rédox des couples mis en jeu sont :

- Mn(III) / Mn(II)	1,51 V à pH 0	0,13 V à pH 14
- O <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O	1,23 V à pH 0	0,39 V à pH 14
- I <sub>2</sub> / I <sup>-</sup>	0,54 V à pH 0	I <sub>2</sub> n'existe pas à pH basique (dismutation en iodate et iodure)

**Matériel et produits :** grand cristallisoir ou cuvette, erlen de 250 mL et son bouchon, pipette de 50 mL, burette, agitation magnétique, spatule, accès à une balance, coupelles de pesée, papier pH, pastilles de soude, chlorure de manganèse (solide), solution d'acide sulfurique 9 mol.L<sup>-1</sup>, iodure de potassium (solide), solution de thiosulfate de sodium (0,010 mol.L<sup>-1</sup>), thiodène.

### Mode opératoire

- On se met au-dessus d'une cuvette ou d'un grand cristallisoir. On remplit à ras bord un erlen de 250 mL de l'eau à analyser. On introduit un barreau magnétique.
- **1<sup>re</sup> étape :** On ajoute  $\approx 700$  mg de soude et 2 g de chlorure de manganèse (solide).
- On bouche rapidement sans emprisonner d'air.
- On agite pendant 30 minutes.
- Un solide brun précipite.
- **2<sup>e</sup> étape :** On ouvre l'erlen et on ajoute rapidement de l'acide sulfurique 9 mol.L<sup>-1</sup> jusqu'à pH < 7.

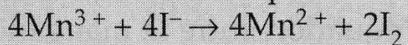
### Signification

- C'est une expérience qui déborde toujours.
- Il faut se mettre en milieu basique pour que le dioxygène oxyde Mn(II) en Mn(III), (voir les potentiels des couples en fonction du pH). À ce pH, c'est l'hydroxyde Mn(OH)<sub>2</sub> qui est dans le milieu et non pas l'ion Mn<sup>2+</sup> :  
$$\text{Mn}^{2+} + 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$$
- Si on laisse de l'air, celui-ci sera petit à petit dissous et on aura pour le dosage une valeur par excès.
- Les concentrations sont faibles, la cinétique est lente.
- C'est Mn(OH)<sub>3</sub> formé par la réaction :  
$$4\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Mn}(\text{OH})_3$$
- Il faut faire vite pour ne pas laisser le temps à du dioxygène de l'air de se dissoudre ce qui fausserait le dosage.
- À pH < 7, les hydroxydes se redissolvent :  
$$\text{Mn}(\text{OH})_3 \text{ formé} + 3 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$$
  
$$\text{et } \text{Mn}(\text{OH})_2 \text{ excès} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$$
- On se met à pH < 7 pour pouvoir oxyder I<sup>-</sup> en I<sub>2</sub> à l'étape suivante. À ce pH, le dioxygène qui se dissout n'oxydera plus Mn(II), à cause du potentiel du couple en milieu acide.

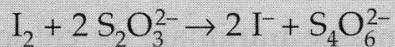
- 3<sup>e</sup> étape : Ajouter 3 g de KI. Agiter. La coloration brune doit disparaître complètement.

- Pipetter exactement  $V_0 = 50,0$  mL de cette solution que l'on dose par une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $C_{\text{thio}} = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ , en présence de thiodène. Soit  $V_e$  le volume à l'équivalence.

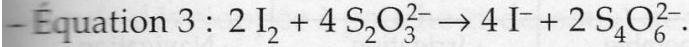
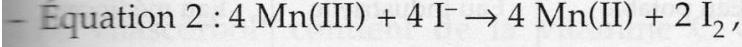
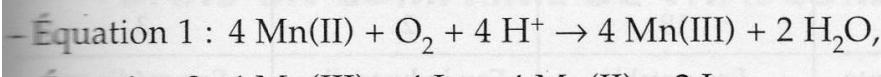
- Il faut que tout Mn(III) soit réduit par un excès de  $\text{I}^-$  suivant l'équation :



- On dose le diiode formé par le thiosulfate ; il s'en est formé d'autant plus qu'il y avait beaucoup de dioxygène dissous initialement.



**Les équations chimiques** intervenant lors de ce dosage sont nombreuses. En se limitant aux équations redox, on a (on symbolise par Mn(II) toutes les espèces de manganèse au degré d'oxydation 2) :



## CALCULS

On peut effectuer un calcul de proche en proche en utilisant toutes les équations redox ; on calcule la quantité de  $\text{I}_2$  dosé, puis celle de Mn(III) impliqué et enfin celle de  $\text{O}_2$  dissous.

- Quantité de  $\text{I}_2$  dosé =  $n_{\text{I}_2} = V_e \times C_{\text{thio}}/2$  (à cause de la stoechiométrie de l'équation 3)
- Quantité de Mn(III) formé =  $n_{\text{Mn}(\text{III})} = n_{\text{I}_2} \times 2$  (à cause de la stoechiométrie de l'équation 2)
- Quantité de  $\text{O}_2$  initialement présent  $n_{\text{O}_2} = n_{\text{Mn}(\text{III})}/4$  (à cause de la stoechiométrie de l'équation 1)

La concentration du dioxygène initial dans l'eau est donc :

$$[\text{O}_2] = n_{\text{O}_2}/V_0 = n_{\text{Mn}(\text{III})}/4V_0 = 2n_{\text{I}_2}/4V_0 = n_{\text{I}_2}/2V_0 = V_e \times C_{\text{thio}}/4V_0.$$

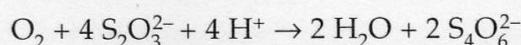
$$[\text{O}_2] = 5 \cdot 10^{-5} \times V_e \text{ (avec } V_e \text{ en mL)}^{13}$$

## COMMENTAIRES

Il s'agit d'une expérience riche en détails qui sont autant de difficultés. Il faut être capable de répondre aux questions suivantes sans regarder ce qui précède :

- Écrire les différentes réactions intervenant au cours de la première étape.
- Justifier l'addition de soude au cours du dosage.

13. En ajoutant membre à membre les 3 équations chimiques 1, 2 et 3 du dosage, on trouve l'équation chimique fictive (fictive car au moment où on ajoute le thiosulfate, il n'y a plus du tout de dioxygène) :



Une mole de dioxygène correspond donc à 4 moles de thiosulfate.

On retrouve donc :  $[\text{O}_2] = V_e \times C_{\text{thio}}/4V_0$ .

- Pourquoi doit-on attendre 30 minutes avant de passer à la deuxième étape ?
- Après passage en milieu acide, sous quelle forme se trouve Mn(III) ?
- Écrire l'équation entre le manganèse(III) et l'ion iodure.
- A-t-on besoin d'être à l'abri du dioxygène de l'air pour la troisième étape ? Pourquoi ?
- Calculer la concentration en dioxygène dissous dans l'échantillon testé.
- À quel volume de gaz, mesuré dans les conditions normales T et P, cela correspond-il ?
- Quelle masse minimale de chlorure de manganèse (II) doit-on utiliser pour que ce dosage soit possible ?
- Comment qualifier l'eau dosée d'après le tableau présenté ci-dessous ?

#### 5.4.2 Tableau de la qualité d'une eau<sup>14</sup>

Numérotation	1A	1B	2	3
Classement	Eau d'excellente qualité	Eau potable	Eau industrielle	Eau médiocre
Usages souhaitables	Tous usages	Eau potable, industrie alimentaire, abreuvement des animaux, baignade, pisciculture	Irrigation	Navigation, refroidissement
Caractéristiques principales				
Conductivité / mS.cm <sup>-1</sup> à 20 °C	< 400	400 à 750	750 à 1 500	1 500 à 3 000
Température	< 20° C	20 à 22° C	22 à 25° C	> 25° C
pH	6,5 à 8,5	6,5 à 8,5	6 à 9	5,5 à 8,5
O <sub>2</sub> dissous / mg.L <sup>-1</sup>	> 7	5 à 7	3 à 5	
DCO / mg.L <sup>-1</sup>	< 20	20 à 25	25 à 40	40 à 80
DBO <sub>5</sub> / mg.L <sup>-1</sup>	< 3	3 à 5	5 à 10	10 à 25
N / mg.L <sup>-1</sup> )	< 1	1 à 2	2 à 3	> 3

DCO = demande chimique en O<sub>2</sub> ; c'est ce que les substances chimiques dissoutes ou en suspension sont susceptibles de consommer comme dioxygène.

DBO<sub>5</sub> = demande biochimique en O<sub>2</sub> en 5 jours ; c'est ce que les micro-organismes présents dans l'eau sont susceptibles de consommer en 5 jours.

N = élément chimique azote présent dans l'eau.