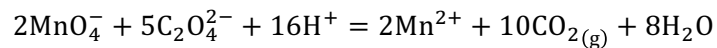
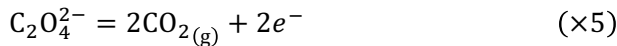


Corrigé exercice 9

ÉTALONNAGE D'UNE SOLUTION D'IONS PERMANGANATE

On note : $e^\circ = \frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059 \text{ V}$ à 298 K.

1) La réaction support de titrage se produit entre les ions oxalate placés dans le bécher et les ions permanganate versés à la burette. Les couples figurent dans les données, on écrit les demi-équations électroniques, puis on trouve une combinaison linéaire qui élimine les électrons :



La constante d'équilibre a pour expression, lorsque l'équilibre chimique est atteint :

$$K^\circ = \frac{[\text{Mn}^{2+}]^2 p_{\text{CO}_2}^{10} (c^\circ)^{21}}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^5 [\text{H}^+]^{16} (p^\circ)^{10}}$$

On écrit que dans un système à l'équilibre, le potentiel de Nernst est unique, donc identique pour les deux couples :

$$E = E^\circ_1 + \frac{e^\circ}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}](c^\circ)^8} \right) = E^\circ_2 + \frac{e^\circ}{2} \log \left(\frac{p_{\text{CO}_2}^2 (c^\circ)}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}](p^\circ)^2} \right)$$

$$\frac{e^\circ}{10} \log K^\circ = E^\circ_1 - E^\circ_2$$

$$\boxed{K^\circ = 10^{\frac{10}{e^\circ}(E^\circ_1 - E^\circ_2)} = 10^{339} \gg 1}$$

La réaction a une constante d'équilibre extrêmement grande. Elle sera donc a priori quasi totale et convient bien pour un titrage.

2) Les ions permanganate MnO_4^- sont violets. Comme ils sont intégralement consommés avant l'équivalence, la solution reste incolore. Dès qu'il n'y a quasiment plus d'ions oxalate dans le bécher, ce qui est le cas à partir de l'équivalence, les ions permanganate que l'on ajoute s'accumulent. La solution devient donc violette.

L'équivalence est repérée par la persistance de la coloration violette dans le bécher.

3) Le chlorure de manganèse a probablement un rôle de catalyseur. Une réaction support de titrage doit en effet être très rapide pour que le dosage soit efficace.

4) L'équivalence est définie par l'apport des deux réactifs de la réaction support de titrage dans les proportions stœchiométriques, donc par la relation :

$$\frac{n_{\text{MnO}_4^-} \text{ apportés à la burette à } v_{\text{éq}}}{2} = \frac{n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} \text{ introduits initialement dans le becher}}{5}$$

$$\frac{c_0 v_{\text{éq}}}{2} = \frac{m_0}{5M}$$

... où M est la masse molaire de l'oxalate de sodium $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$: $M = 133,999 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (on recherche dans des tables des masses molaires avec 6 chiffres significatifs, on est ainsi sûr que l'incertitude sur M sera négligeable par rapport aux incertitudes sur les mesures de m_0 et $v_{\text{éq}}$).

$$c_0 = \frac{2m_0}{5Mv_{\text{éq}}} = 0,020305 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

N.B. le résultat numérique indiqué ci-dessus est celui affiché par la calculatrice. Ce n'est pas le résultat définitif car il faut maintenant savoir quels chiffres sont significatifs en évaluant l'incertitude.

Il s'agit d'une **évaluation de type B** car basée sur une évaluation des différents termes d'incertitude par l'expérimentateur lors d'un titrage unique et leur combinaison par la formule de propagation.

Si on néglige l'incertitude sur M , la formule de propagation des incertitudes donne :

$$\frac{\delta c_0}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{\delta m_0}{m_0}\right)^2 + \left(\frac{\delta v_{eq}}{v_{eq}}\right)^2}$$

L'incertitude-type δm_0 est estimée à $\left(\frac{0,05}{\sqrt{3}}\right)$ mg = 0,029 mg (on prend la moitié du pas de l'affichage et on divise par $\sqrt{3}$, selon l'hypothèse d'une distribution rectangulaire, c'est-à-dire que si l'affichage indique 127,2 mg, la valeur vraie peut avoir n'importe quelle valeur dans [127,15 mg; 127,25 mg] de manière équiprobable).

L'incertitude-type sur v_{eq} contient trois facteurs : la lecture de v_{eq} sur la graduation la plus proche

$\delta v_{eq1} = \left(\frac{0,05}{\sqrt{3}}\right)$ mL = 0,029 mL, l'imprécision des graduations indiquée à $\pm 0,03$ mL par le fabricant

$\delta v_{eq2} = \left(\frac{0,03}{\sqrt{3}}\right)$ mL = 0,017 mL et l'estimation de l'équivalence par le changement de couleur

(apparition de la coloration violette). Au mieux, ceci ne peut se faire qu'à une goutte près, et une goutte a un volume d'environ 0,05 mL, d'où $\delta v_{eq3} = 0,05$ mL. On estime donc l'incertitude sur v_{eq} à $\delta v_{eq} =$

$$\sqrt{(\delta v_{eq1}^2 + \delta v_{eq2}^2 + \delta v_{eq3}^2)} = 0,06 \text{ mL.}$$

Remarque : cette incertitude est sensiblement égale à $\delta v_{eq3} = 0,05$ mL, qui est la source la plus importante d'incertitude. On a donc l'habitude de négliger les termes δv_{eq1} et δv_{eq2} et de garder $\delta v_{eq} \approx \delta v_{eq3}$. Et ceci d'autant plus que la valeur $\delta v_{eq3} = 0,05$ mL a été estimée assez grossièrement (volume approximatif d'une goutte).

Finalement :

$$\frac{\delta c_0}{c_0} = \sqrt{\left(\frac{0,029}{122,7}\right)^2 + \left(\frac{0,06}{18,7}\right)^2} \approx \frac{0,06}{18,7} = 3,2 \cdot 10^{-3} = 0,32\%$$

$$\delta c_0 = 0,0032 c_0 \approx 7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (en arrondissant par excès)}$$

Finalement :

$c_0 = 0,02031 \pm 0,00007 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ <p>(précision de l'ordre de 0,4%)</p>

La précision est largement suffisante pour affirmer que la concentration est très différente de celle indiquée sur le flacon (environ le tiers des ions permanganate se sont transformés en MnO_2 ; ce sont des ions peu stables car ils tendent à oxyder lentement l'eau).

Remarque : on a versé les ions permanganate dans les ions oxalate et non l'inverse, afin que le milieu soit suffisamment réducteur. Les ions MnO_4^- sont ainsi transformés en ions Mn^{2+} par la réaction support de titrage, et non pas en MnO_2 qui précipiterait.