

Les feuilles de certaines plantes comme celles des vignes, des rosiers, des pêchers peuvent parfois jaunir tout en gardant des nervures bien vertes. C'est le signe que ces plantes souffrent de chlorose ferrique. Le fer, comme le magnésium, le manganèse ou le zinc sont essentiels à la synthèse de la chlorophylle, et les plantes les puisent dans le sol. Lorsque ces éléments manquent, la chlorophylle n'est plus synthétisée et les feuilles perdent leur couleur verte.

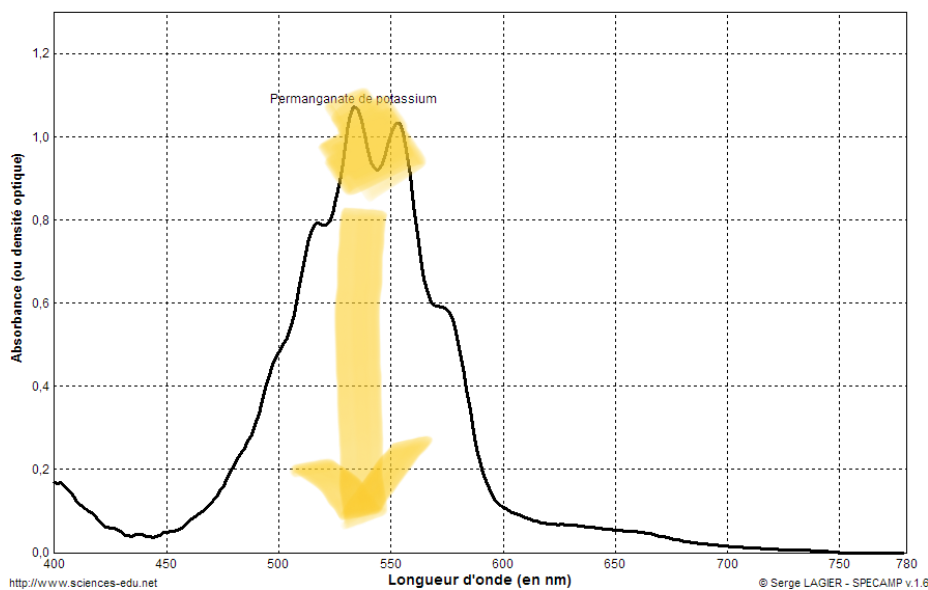
Il est possible de lutter contre la chlorose ferrique grâce à des moyens biologiques ; l'utilisation d'un purin d'ortie peut y contribuer par exemple.

Il est aussi possible d'utiliser des produits phytosanitaires commerciaux. La teneur en fer d'un produit phytosanitaire anti-chlorose est indiquée sur son emballage : 6,0 % en masse.

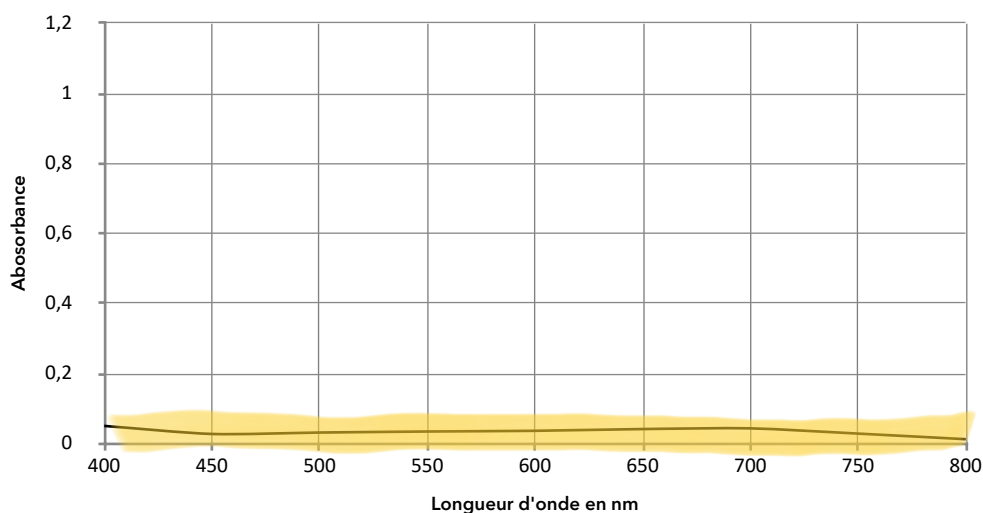
L'objectif de cet exercice est d'envisager un titrage par colorimétrie adapté au contrôle de qualité de ce produit.

### Données :

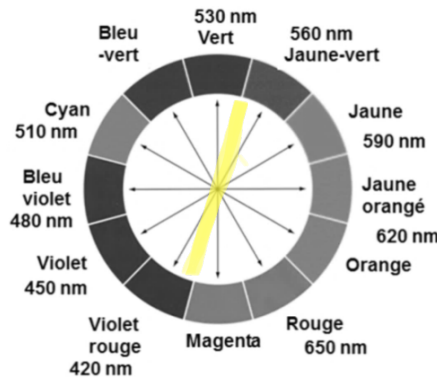
- Masse molaire atomique du fer :  $M_{\text{Fe}} = 56,0 \text{ g.mol}^{-1}$
- Couples oxydant/réducteur :  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  (incolore) ;  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  (incolore) ;  $\text{Fe}^{3+}$  (orange pâle) /  $\text{Fe}^{2+}$  (vert pâle)
- Spectre d'absorption d'une solution de permanganate de potassium de concentration  $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .



- Spectre d'absorption d'une solution de peroxydisulfate de potassium de concentration  $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .



- Cercle chromatique



- Tests caractéristiques des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium :

ions	couleur	Ajout de quelques gouttes de solution d'hydroxyde de sodium
$\text{Fe}^{2+}$	Vert à peine perceptible	Précipité vert d'hydroxyde de fer II
$\text{Fe}^{3+}$	Rouille à peine perceptible	Précipité rouille d'hydroxyde de fer III

### 1. Choix du réactif titrant

Pour réaliser le titrage des ions ferreux,  $\text{Fe}^{2+}$ , contenus dans un produit phytosanitaire destiné à lutter contre la chlorose ferrique, on dispose de deux solutions titrantes possibles :

- Une solution de peroxydisulfate de potassium acidifiée ( $\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})}$ ) de concentration  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$
- Une solution de permanganate de potassium acidifiée ( $\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$ ) de concentration molaire  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Les ions peroxydisulfate comme les ions permanganate réagissent en solution aqueuse avec les ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Un test avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, après réaction entre les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et les ions  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ou  $\text{MnO}_4^-$ , conduit au même précipité rouille d'hydroxyde de fer III.

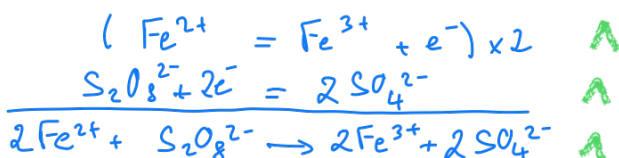
- 1.1. Préciser la nature de la transformation chimique qui se produit quand on mélange des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et des ions peroxydisulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  d'une part ou permanganate  $\text{MnO}_4^-$  d'autre part, que le test avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium met en évidence.

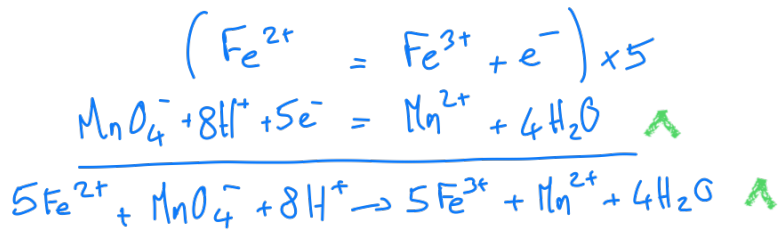
1/5  
X/5  
Pour les deux transformations, le test à la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium conduit à la formation d'un précipité rouille révélant la présence d'ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ .  
Donc dans les 2 cas,  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  les ions ferreux perdent un électron. Ils se font donc oxyder, il s'agit de réactions d'oxydo-réduction.

- 1.2. Écrire les équations des réactions modélisant les transformations chimiques mettant en jeu :

- les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et les ions  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  d'une part,
- les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et les ions  $\text{MnO}_4^-$  d'autre part.

2,5  
pts





- 1.3. Montrer, en vous référant à la couleur de chaque solution titrante, qu'il est plus judicieux de choisir la solution de permanganate de potassium pour réaliser le titrage des ions ferreux contenus dans le produit phytosanitaire, la coloration due aux ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ou ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ) en solution aqueuse étant très peu perceptible.

1,5 pts

2 solutions titrantes possibles:

- peroxydisulfate: le spectre d'absorption de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  est plat  $\Rightarrow$  on peut supposer la solution incolore.  $\checkmark$   
 Et on nous dit que son réducteur conjugué,  $\text{SO}_4^{2-}$ , lui aussi est incolore.  
 Il n'est donc pas adapté à un suivi colorimétrique du titrage.

X

- permanganate: le spectre d'absorption fourni présente un maximum un peu en dessous de 550 nm, ce qui correspond à une couleur violet-rouge/magenta.  $\checkmark$   
 Son réducteur conjugué,  $\text{Mn}^{2+}$ , est lui annoncé incolore.  
 L'équivalence pourra alors clairement être repérée par un passage de la solution d'incolore à violet-rouge quand les ions permanganate se retrouveront en excès.

✓

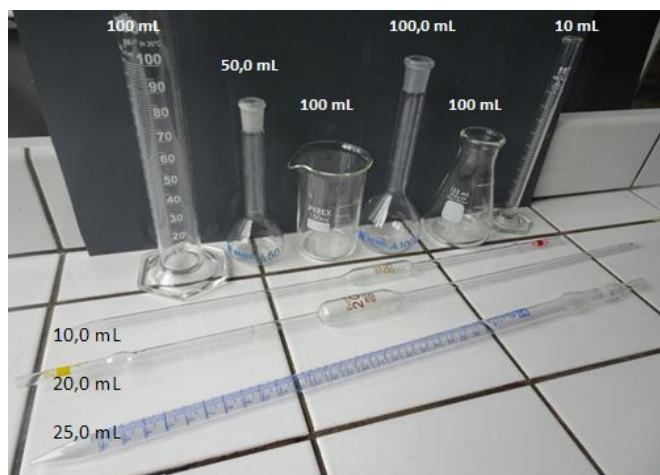
↑  
(pour la conclusion)

- 1.4. Définir l'équivalence d'un titrage.

1 pt

L'équivalence est le moment du titrage où il y a changement de réactif limitant. Les proportions du mélange réactionnel sont alors stœchiométriques.

## 2. Mise en œuvre du titrage



2.1. La solution de permanganate de potassium étant trop concentrée, il est nécessaire de la diluer 5 fois avant de l'utiliser pour le titrage. Choisir, dans la liste de matériel proposé (photographie ci-dessus), la verrerie adaptée à cette dilution. Justifier.

2 pts

Pour réaliser une dilution le plus précisément possible, il faut utiliser :

- une pipette jaugée
- une fiole jaugée

On veut diluer 5 fois, il faut donc que :

$$\frac{V_{\text{fiole}}}{V_{\text{pipette}}} = 5$$

seule une des deux possibilités suffit

Cela nous laisse 2 possibilités :

pipette jaugée de 20,0 mL  
fiole jaugée de 100,0 mL

ou

pipette jaugée de 10,0 mL  
fiole jaugée de 50,0 mL

2.2. Expliquer pourquoi certaines verreries sont associées à des capacités notées 100 mL, 50 mL, 10 mL, et d'autres à des capacités de 100,0 mL, 50,0 mL, 10,0 mL.

1 pt Les verreries affichant une contenance avec plus de chiffres significatifs sont plus précises. Exemple : une fiole jaugée de 100,0 mL est plus précise qu'un erlenmeyer de 100 mL.

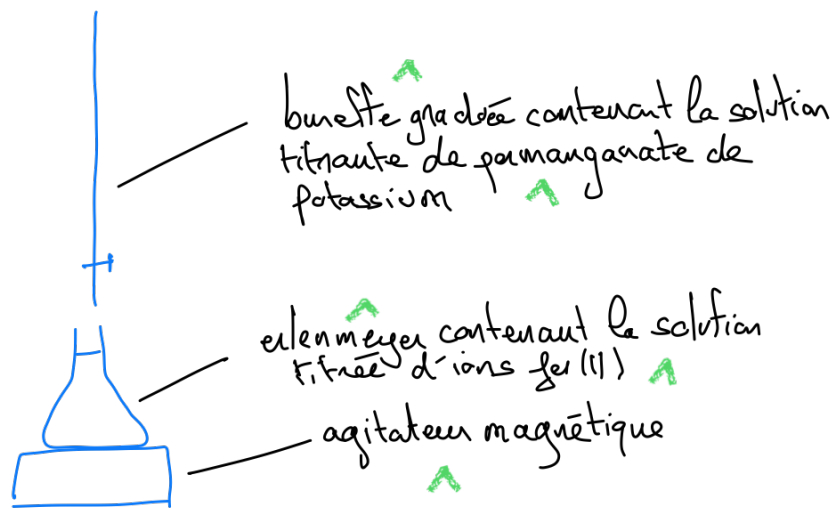
2.3. Le produit phytosanitaire se présente sous la forme d'une poudre. Afin de réaliser le titrage, on dissout 100,0 g de produit dans de l'eau et on complète avec de l'eau distillée de façon à obtenir 1,0 L de solution.

2.3.1. On prélève 10,0 mL de cette solution qu'on introduit dans un erlenmeyer. Dans la liste de matériel proposée ci-dessus, choisir la verrerie utilisée pour prélever ces 10,0 mL.

1 pt Pour prélever ces 10,0 mL, il faut une pipette jaugée de 10,0 mL.

2.3.2. Schématiser et légénder le montage utilisé afin de réaliser le titrage.

2,5 pts



### 3. Exploitation du résultat du titrage

3.1. Le titrage est réalisé plusieurs fois. On note  $V_E$ , le volume de solution de permanganate de potassium versé pour atteindre l'équivalence pour chaque titrage réalisé. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Mesure	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$V_E$ en mL	11,0	10,6	10,4	10,6	10,8	10,5	10,7	10,9	11,2	11,0

3.1.1. L'incertitude-type  $u(V_E)$ , de type A, sur cette série de mesures est égale à 0,080 mL. Écrire le résultat de la mesure pour  $V_E$ .

1 pt

Le résultat se note  $\overline{V_E} \pm u(V_E)$

$$\text{Or } \overline{V_E} = \frac{11,0 + 10,6 + 10,4 + 10,6 + 10,8 + 10,5 + 10,7 + 10,9 + 11,2 + 11,0}{10} = 10,770 \text{ mL}$$

$$\Rightarrow \underline{V_E = 10,770 \pm 0,080 \text{ mL}}$$

3.1.2. (Question non notée) Une autre méthode de détermination de l'incertitude-type sur le volume équivalent aurait pu être prise en compte. Préciser sa nature.

0 pt On aurait pu déterminer l'incertitude-type par une méthode de type B qui consiste à estimer l'incertitude du résultat à partir des incertitudes de chaque mesure qu'on obtient à partir des données constructeurs ou d'estimations.

3.1.3. Déterminer la teneur en masse d'ions ferreux présente dans l'échantillon de 10,0 mL de solution titrée prélevé.

4 pts À l'équivalence, on est en proportion stoechiométrique. Donc d'après la stoechiométrie de la réaction support de titrage:

$$\frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{5} = \frac{n_{\text{MnO}_4^-}}{1}$$

?  $\frac{[\text{Fe}^{2+}] \times V_{\text{Fe}^{2+}}}{5} = \frac{[\text{MnO}_4^-] \times V_E}{1}$  — 10,770 mL

0,10 mol.L<sup>-1</sup> car on a dilué 5x la solution de départ.

$$\Rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = \frac{5}{1} \times (0,020 \text{ mol.L}^{-1}) \times \frac{10,770 \text{ mL}}{10,0 \text{ mL}}$$

$$= 1,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

On obtient ainsi la concentration en quantité de matière obtenue en dissolvant 100,0 g de produit phytosanitaire dans 1,0 L d'eau.

Pour trouver la teneur en masse d'ions ferreux, il faut déterminer la masse en ions ferreux présente dans la solution:

$$m_{\text{Fe}^{2+}} = n_{\text{Fe}^{2+}} \times M(\text{Fe})$$

$$= [\text{Fe}^{2+}] \times V \times M(\text{Fe})$$

$$= (1,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}) \times (1,0 \text{ L}) \times (56,0 \text{ g.mol}^{-1})$$

$$= 6,2 \text{ g}$$

La teneur en ions ferreux est alors de  $\frac{6,2 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 6,2\%$

\* sans faire de calcul ou on di intermédiaire, on aurait bien trouvé 6,0% ...

Rq: on est proche de l'indication de l'emballage \* la teneur de la solution d'1,0 L ou celle des 10,0 mL prélevés est la même!

3.2. Quelle autre méthode aurait pu être utilisée pour le contrôle de la teneur en fer du produit phytosanitaire indiquée sur l'emballage ? Préciser les conditions de son application.

1 pt Comme les ions ferreux sont colorés, on aurait pu réaliser un dosage spectrophotométrique. Il faut pour cela que les ions ferreux soient la seule espèce absorbant la lumière au niveau de son maximum d'absorbance.