Practical Work 3
Oxidation-Reduction Titrations

Principle

An oxidation-reduction reaction corresponds to an exchange of electrons between two compounds: one donates one or more electrons, and the other accepts them. For example, by adding a solution of iron(III) chloride (ferric chloride) to a solution of tin(II) chloride (stannous chloride), iron(II) chloride (ferrous chloride) and tin(IV) tetrachloride (stannic chloride) are formed, according to the equilibrium reaction:

$$2\ FeCl_3 + SnCl_2 \rightleftharpoons 2\ FeCl_2 + SnCl_4$$

The charge of the chloride ions (Cl^-) does not change during the reaction; they do not participate in the oxidation-reduction reaction and can be neglected. It is therefore legitimate to consider this overall reaction as the sum of two simultaneous reactions:

$$2\ Fe^{3+} + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ Fe^{2+}$$
$$Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2\ e^-$$
$$2\ Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2\ Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

Oxidation corresponds to a loss of electrons, and reduction corresponds to a gain of electrons. A reducing agent is capable of donating electrons to an oxidizing agent, which is capable of accepting these electrons. Therefore, it is impossible to conceive of oxidation without simultaneous reduction, and any electron gained by the oxidizing agent is lost by the reducing agent.

Normality of Solutions

Solutions that contain one gram-equivalent of the substance per liter are called normal solutions. To find the gram-equivalent of a compound, its molecular weight in grams must be divided by the number of electrons involved in the reaction.

Example

Potassium permanganate solution is an oxidizing agent in an acidic medium; a permanganate ion is reduced to a manganous ion involving 5 electrons:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

The equivalent weight for potassium permanganate ($KMnO_4$) in this medium is therefore equal to one-fifth of its molar mass:

$$1\ Eq\text{-}g = \frac{158.03}{5} = 31.6\ g/eq$$

A solution containing 31.6 g/l of $KMnO_4$ is called a normal solution (1N). A 0.1 N solution therefore contains 3.16 g of $KMnO_4$ per liter. One gram-equivalent of any oxidizing agent always reacts with one gram-equivalent of any reducing agent.

Manganimetry

Manganimetric titrations are based on the reactions of the permanganate ion (MnO_4^-), which can act as an oxidizing agent either in an acidic medium or in a basic medium. The $KMnO_4$ solution has a violet color, the diluted solution of Mn^{2+} ions is colorless, and potassium permanganate acts as its own indicator: the end of the reaction is indicated by the pink color of the excess permanganate.

Knowing that potassium permanganate contains reduction products (e.g., MnO_2) and decomposes easily, especially under the influence of light, it is impossible to prepare a standard solution of $KMnO_4$ from a precisely weighed sample. Therefore, it is essential to determine its titer (exact concentration) after letting it rest. Sodium oxalate or oxalic acid ($Na_2C_2O_4$ or $H_2C_2O_4$) is generally used as a primary standard substance. The oxidation of $C_2O_4^{2-}$ ions occurs according to the reaction:

$$C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons 2\ CO_2 + 2\ e^-$$

Procedure

1 - Titration of the permanganate ion in an acidic medium with an oxalic acid solution

The objective is to determine the exact concentration of a $KMnO_4$ solution by titration with an oxalic acid solution (0.1 N).

- **Preparation of a** 0.1 N **standard oxalic acid solution:** To prepare 100 ml of an oxalic acid solution of exact normality (0.1 N), weigh a mass m of well-dried $H_2C_2O_4$ in a previously tared container using a precision balance. Dissolve it, transfer it quantitatively into a 100 ml volumetric flask, and fill up to the calibration mark.

- Fill the burette with the $KMnO_4$ solution.
- Pipette 10 ml of the oxalic acid solution into a 250 ml Erlenmeyer flask.
- Add 20 ml of sulfuric acid solution (1 mol/l) using a graduated cylinder.
- Run 2 ml of the $KMnO_4$ solution into the Erlenmeyer flask, then heat until the solution becomes colorless.
- Titrate while hot with the $KMnO_4$ solution until the solution has the same color as at the beginning, and accurately read the volume at the equivalence point.
- Perform this step two or three times.

➢ **Questions**

- Why did you heat the solution?
- Why did you add sulfuric acid?
- What is the colored indicator used in this experiment?
- Write the two half-reactions (oxidation and reduction) and the overall reaction.
- Determine the normality of the $KMnO_4$ solution.
- Determine the molarity of the $KMnO_4$ solution (mol/l).
- Determine the mass concentration of this solution (mg/l).
- Is it possible to replace sulfuric acid with hydrochloric acid in this experiment? Comment.

2 - Titration of an unknown quantity of $FeSO_4$

- Take 10 ml of an $FeSO_4$ solution into a 250 ml Erlenmeyer flask using a pipette, and add 20 ml of H_2SO_4 (1 mol/l).
- Titrate either hot or cold with the previously standardized $KMnO_4$ solution.
- The equivalence point is reached if the solution maintains a faint orange color for one minute after adding the last drop.
- Write the two half-reactions (oxidation and reduction) and the overall reaction.
- Determine the normality of $FeSO_4$.
- Determine the molar concentration and the mass concentration of this solution.
- $M_{FeSO_4} = 151.90$ g/mol.

Université de Jijel
Annexe Faculté de Médecine
TP Chimie (1ère Année)

Kamel HARROUCHE
Nafila BOUIDER

TP 3 : Dosages d'oxydo-réduction

Principe

Une réaction d'oxydo-réduction correspond à un échange d'électrons entre deux composés : l'un cède un ou plusieurs électrons et l'autre l'accepte. Par exemple, par addition d'une solution de trichlorure de fer (chlorure ferrique) à une solution de chlorure d'étain II (chlorure stanneux), il apparaît du chlorure de fer II (chlorure ferreux) et du tétrachlorure d'étain (chlorure stannique), selon la réaction d'équilibre :

$$2\ FeCl_3 + SnCl_2 \longleftrightarrow 2\ FeCl_2 + SnCl_4$$

La charge des ions chlorure Cl^- ne varie pas au cours de la réaction ; ceux-ci ne participent pas à la réaction d'oxydo-réduction, ils peuvent être négligés. Il est alors légitime de considérer cette réaction dans son ensemble comme la somme des deux réactions simultanées :

$$2\ Fe^{3+} + 2\ é \longleftrightarrow 2\ Fe^{2+}$$

$$Sn^{2+} \longleftrightarrow Sn^{4+} + 2\ é$$

$$2\ Fe^{3+} + Sn^{2+} \longleftrightarrow 2\ Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

L'oxydation correspond à une **perte d'électrons**, la réduction correspond à un **gain d'électrons**. Un réducteur est susceptible de céder des électrons à un oxydant qui est capable d'accepter ces électrons. Il n'est donc pas possible de concevoir d'oxydation sans réduction simultanée et tout électron gagné par l'oxydant est perdu par le réducteur.

Normalité des solutions

Les solutions qui contiennent un équivalent - gramme de la substance par litre sont dites normales. Pour trouver l'équivalent - gramme d'un composé, il faut diviser son poids moléculaire en grammes par le nombre d'électrons mis en jeu au cours de la réaction.

Exemple

La solution de permanganate de potassium est oxydante en milieu acide ; un ion permanganate se réduit à l'état d'ion manganeux mettant en jeu 5 électrons :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\ é \longrightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$$

Kamel HARROUCHE
Nafila BOUIDER

L'équivalent pour le permanganate de potassium $KMnO_4$ est donc égal dans ce milieu au cinquième de la masse molaire :

$$1\ Eq - g = \frac{158,03}{5} = 31,6\ g/éq$$

Une solution qui contient 31,6 g/l de $KMnO_4$ est dite une solution normale (1N).
Une solution 0,1 N contient alors 3,16 g de $KMnO_4$ par litre.

Un équivalent -gramme d'un oxydant quelconque réagit toujours avec un équivalent -gramme de n'importe quel réducteur.

Manganimétrie

Les dosages manganimétriques sont basés sur les réactions de l'ion permanganate MnO_4^-, qui peut jouer le rôle d'oxydant soit en milieu acide, soit en milieu basique.
La solution de $KMnO_4$ est colorée en violet, la solution diluée des ions Mn^{2+} est incolore, le permanganate de potassium sert lui-même d'indicateur : la fin de la réaction est indiquée par la coloration rose du permanganate en excès.

Sachant que le permanganate de potassium contient des produits de réduction (p.ex. : MnO_2) et il se décompose facilement surtout sous l'influence de la lumière, il est impossible de préparer une solution étalon de $KMnO_4$ à partir d'une prise d'essai précise. Pour cela il est indispensable de déterminer le titre (concentration exacte) après avoir laissé reposer. On utilise généralement comme substance de base l'oxalate de sodium ou l'acide oxalique ($Na_2C_2O_4$ ou $H_2C_2O_4$).
L'oxydation des ions $C_2O_4^{2-}$ se produit d'après la réaction :

$$C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2\ CO_2 + 2\ é$$

Mode opératoire

1 - Dosage de l'ion permanganate en milieu acide par une solution d'acide oxalique

On se propose de déterminer la concentration exacte d'une solution de $KMnO_4$ par titrage avec une solution d'acide oxalique (0.1 N).

- **Préparation d'une solution étalon d'acide oxalique 0,1 N**

Pour préparer 100 ml d'une solution d'acide oxalique de normalité exacte (0,1 N), peser une masse **m** de $H_2C_2O_4.2H_2O$ bien sec dans un récipient préalablement taré à l'aide d'une balance de précision. Dissoudre, transférer quantitativement dans une fiole jaugée de 100 ml et remplir jusqu'au trait de jauge.

Kamel HARROUCHE
Nafila BOUIDER

- Remplir la burette avec la solution de $KMnO_4$
- Pipeter 10 ml de la solution d'acide oxalique dans un erlenmeyer de 250 ml.
- Rajouter à l'aide d'une éprouvette 20 ml de la solution d'acide sulfurique (1 mol/l).
- Faire couler 2 ml de la solution de $KMnO_4$ dans l'erlenmeyer, puis chauffer jusqu'à décoloration de la solution.
- Titrer alors à chaud avec la solution de $KMnO_4$ jusqu'à ce que la solution ait la même couleur qu'au début et lire exactement le volume au point équivalent.
- Exécuter deux ou trois fois cette étape.

Questions

- Pourquoi avez-vous chauffé la solution ?
- Pourquoi avez-vous ajouté l'acide sulfurique ?
- Quel est l'indicateur coloré utilisé dans cette expérience ?
- Ecrire les deux demi-réactions (d'oxydation et de réduction) et la réaction globale.
- Déterminer la normalité de la solution de $KMnO_4$
- Déterminer la molarité de la solution de $KMnO_4$ (mol /l)
- Déterminer la concentration massique de cette solution (mg/l).
- Est-il possible de remplacer l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique dans cette expérience ? Commenter.

2 – Dosage d'une quantité inconnue de $FeSO_4$

Prélever 10 ml d'une solution de $FeSO_4$ dans un erlenmeyer de 250 ml à l'aide d'une pipette, ajouter 20 ml de H_2SO_4 (1 mol/l).

Doser alors soit à chaud soit à froid avec la solution de $KMnO_4$ précédemment titrée.

Le point de virage est atteint si la solution a une couleur orange faible pendant une minute après avoir ajouté la dernière goutte.

Ecrire les deux demi-réactions (d'oxydation et de réduction) et la réaction globale

Déterminer la normalité du $FeSO_4$.

Déterminer la concentration molaire et la concentration massique de cette solution.

M_{FeSO4} = 151,90 g/mol.