

I-Principe du dosage direct:

1) Définition du dosage:

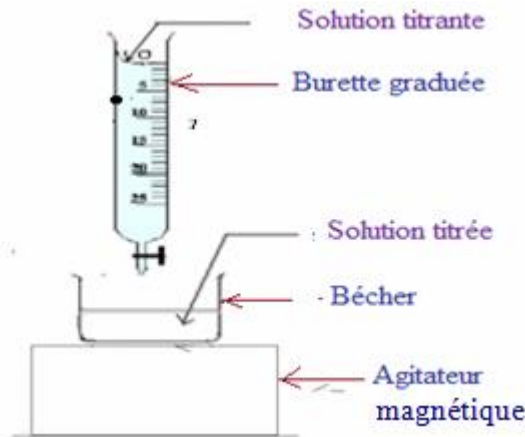
Le dosage (ou titrage) consiste à déterminer la concentration d'une espèce chimique présente dans une solution dite solution titrée, en faisant réagir cette solution avec une solution de concentration connue dite solution titrante.

La réaction du dosage doit vérifier les conditions suivantes:

- Elle doit être rapide. (l'état final du système est atteint dans une courte durée).
- Elle doit être totale (le réactif limitant est toujours entièrement consommé).
- Elle doit être unique (Elle ne doit pas être en compétition avec d'autres réactions)

2) Mode opératoire d'un dosage:

On introduit dans un bécher à l'aide d'une pissette jaugée un volume de la solution à titrer. Puis on lui ajoute progressivement à l'aide d'une burette la solution titrante. On utilise un système d'agitation afin d'homogénéiser le mélange.



3) L'équivalence:

Au début et avant l'équivalence le réactif titrant est limitant. (car il disparaît complètement dès qu'on l'introduit dans le bécher).

En continuant à ajouter le réactif titrant le réactif titré se consomme progressivement jusqu'à sa disparition complète: (à ce moment l'équivalence est atteinte, le mélange réactionnel devient stœchiométrique).

Après l'équivalence le réactif titré est limitant (car il a disparu complètement du milieu réactionnel).

On peut repérer le point d'équivalence par l'une des méthodes suivantes:

- Soit par changement de la couleur du mélange réactionnel (cas des réactions d'oxydoréductions).
- Soit par changement de la couleur d'un indicateur coloré (cas de réactions acido-basiques).
- Soit en traçant la courbe de la variation d'une grandeur physique par suivi de son évolution en fonction du volume versé de la solution titrante. (Cas du dosage conductimétrique ou dosage par pH-métrie)

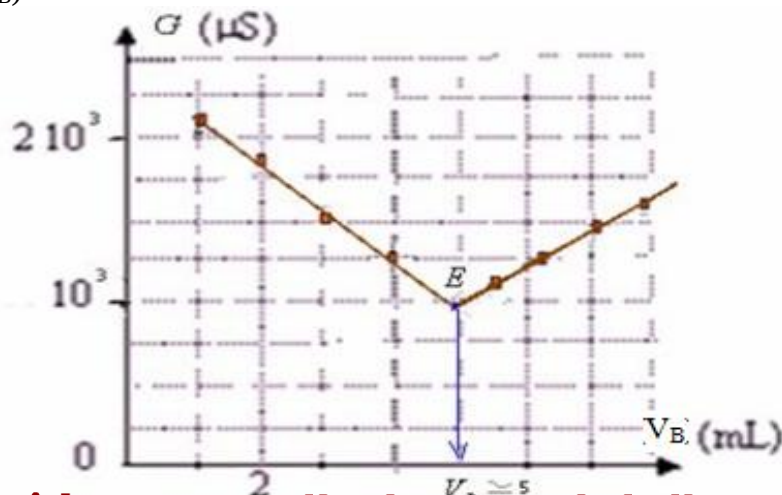
II-Réalisation d'un dosage direct:

1) Dosage conductimétrique:

a) Mode opératoire:

Pour réaliser le dosage d'une solution S_1 d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) par une solution S_2 d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + HO^-$) de concentration molaire $c_B = 10^{-2} \text{ mol/L}$, on verse un volume $V_A = 25 \text{ mL}$ de la solution S_1 dans un bécher et lui ajoute progressivement à l'aide d'une burette graduée la solution S_2 d'hydroxyde de sodium tout en mesurant la variation de la conductance du mélange réactionnel en fonction de la variation du volume de soude ajouté.

On trace la courbe : $G = f(V_B)$



La courbe représentant G en fonction de V_B présente deux parties rectilignes qui se coupent en un point E (point d'équivalence) qui correspond au volume V_{BE} de soude versé à l'équivalence.

Avant l'équivalence les ions oxonium H_3O^+ qui se trouvent en excès dans le bécher et qui ont une grande conductivité molaire ionique se consomment progressivement au cours du dosage et ils sont remplacés par les ions Na^+ qui ont une faible conductivité molaire ionique : ce qui explique la diminution de la conductance de la solution.

Après l'équivalence, les ions oxonium H_3O^+ sont totalement consommés, les ions HO^- ajoutés s'accumulent dans le mélange ce qui entraîne la croissance de la conductance.

c) Relation d'équivalence:

Les ions Na^+ de la solution de soude et les ions Cl^- de la solution d'acide chlorhydrique sont inactifs (ils ne participent pas à la réaction). Donc l'équation de la réaction du dosage s'écrit: $H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2H_2O$

Tableau d'avancement de la réaction:

Equation de la réaction		$H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2H_2O$		
états	avancement	Quantité de matière (en mol)		
Etat initial	0	$C_A V_A$	$C_B \cdot V_{Bversé}$	excès
Etat de transformation	x	$C_A V_A - x$	$C_B \cdot V_{Bversé} - x$	excès
Etat final	x_{max}	$C_A V_A - x_{max}$	$C_B \cdot V_{Bversé} - x_{max}$	excès

A l'équivalence $V_{Bversé} = V_{Béq}$ et le mélange est stœchiométrique, c'est à dire que les deux réactifs sont limitant.

Donc on a : $C_A V_A - x_{max} = 0$ et $C_B \cdot V_{Béq} - x_{max} = 0 \Rightarrow$ Relation d'équivalence: $C_A V_A = C_B \cdot V_{Béq}$

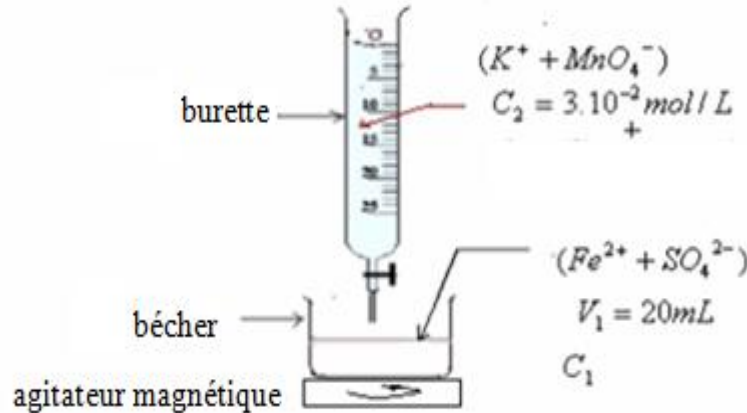
$$c_A = \frac{c_B \cdot V_{BE}}{V_A} = \frac{10^{-1} \times 5 \cdot 10^{-3}}{25 \cdot 10^{-3}} = 0,02 \text{ mol/L}$$

2) Dosage calorimétrique:

a) Mode opératoire:

Pour titrer une solution de sulfate de fer II ($Fe^{2+} + SO_4^{2-}$) par une solution de permanganate de potassium ($K^+ + MnO_4^-$), on introduit dans un bécher un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de fer II de concentration C_1 inconnue puis lui ajoute progressivement à l'aide d'une burette une solution de permanganate de potassium de concentration $C_2 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ et qui est acidifié par quelques gouttes d'acide sulfurique.

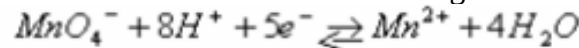
On utilise un agitateur magnétique durant le dosage pour rendre le mélange homogène.



On continue à ajouter la solution de permanganate de potassium jusqu'au point d'équivalence qui correspond au début de l'apparition de la couleur violette dans le bécher et on indique le volume ajouté $V_{eq} = 13,3 \text{ mL}$.

b) Interprétation:

Au début du dosage et avant l'équivalence l'ion permanganate MnO_4^- est le réactif limitant, sa couleur violette disparaît rapidement dès qu'on l'ajoute car il se transforme en ion manganèse Mn^{2+} selon la demi équation suivante:



Alors que les ions Fe^{2+} se transforment en ions Fe^{3+} selon la demi équation suivante: $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$

On obtient l'équation du dosage en ajoutant les deux demi équations précédentes:



A l'équivalence il y a disparition de tous les ions Fe^{2+} qui se trouvent dans le bécher, ce qui s'explique par le début de l'apparition la coloration violette des ions permanganate car à ce moment là la réaction ne se produit plus et les ions permanganates s'accumulent dans le mélange et leur coloration violette persiste.

c) Relation d'équivalence:

Tableau d'avancement de la réaction:

Equation de la réaction		$MnO_4^- + 5 Fe^{2+} + 8 H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5 Fe^{3+} + 4 H_2O$					
états	avancement	Quantité de matière (en mol)					
Etat initial	0	$C_2 V_{2\text{versé}}$	$C_1 \cdot V_1$	excès	0	0	excès
Etat de transformation	x	$C_2 V_{2\text{versé}} - x$	$C_1 \cdot V_1 - 5x$	excès	x	5x	excès
Etat final	x_{max}	$C_2 V_{2\text{versé}} - x_{\text{max}}$	$C_1 \cdot V_1 - 5x_{\text{max}}$	excès	x_{max}	$5x_{\text{max}}$	excès

A l'équivalence $V_{2\text{versé}} = V_{2\text{éq}}$ et le mélange est stœchiométrique, c'est à dire que les deux réactifs sont limitants.

Donc on a : $C_2 V_{2\text{éq}} - x_{\text{max}} = 0$ et $C_1 \cdot V_1 - 5x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow$ Relation d'équivalence: $C_1 V_1 = 5 \cdot C_2 \cdot V_{2\text{éq}}$

$$C_1 = \frac{5 \cdot C_2 \cdot V_{\text{éq}}}{V_1} = \frac{5 \times 3 \cdot 10^{-2} \times 13,3}{20} = 9,97 \cdot 10^{-2} \approx 0,1 \text{ mol} / L$$
