

Dosages directs

I- Principe du dosage

1- Dosage d'une espèce chimique :

Doser (ou titrer) une espèce chimique en solution, c'est déterminer sa concentration molaire dans la solution considérée.

Lors du titrage, la concentration de l'une des deux solutions doit être connue, et celle de l'autre est à déterminer.

La solution de concentration connue est appelée **solution titrante**, l'autre est appelée **solution titrée**.

2- Méthode de dosage :

2-1- dosage non destructifs :

Ce type de dosage ne modifie pas la solution dosée, donc cette solution peut être utilisée une autre fois.

Exemple : l'utilisation de la courbe d'étalonnage pour déterminer la concentration d'un soluté en solution.

2-2- Dosage destructifs :

Il se produit, dans ce type de dosage, une transformation chimique de la solution dosée, ce qui entraîne la destruction de cette solution.

3- Réaction de dosage :

Pour qu'une réaction chimique soit utilisée comme réaction de dosage, il faut qu'elle soit :

- **Univoque** : les deux réactifs, titré et titrant, réagissent selon une seule et unique réaction.
- **Totale** : un des deux réactifs mis en présence doit disparaître complètement.
- **Rapide** : l'état final du système chimique rapidement.

4- L'équivalence :

L'étude de la réaction du dosage permet la détermination de la concentration cherchée.

A l'équivalence les deux réactifs titré et titrant sont consommés totalement.

-Comment on repère l'équivalence ?

L'objectif principal du dosage c'est le repérage de l'équivalence.

On peut repérer l'équivalence à l'aide du :

- Changement du couleur du milieu réactionnel.
- Changement de couleur de l'indicateur coloré ajouté au milieu réactionnel avant le dosage.
- Traçage de la courbe de l'évolution de la conductance du milieu réactionnel.

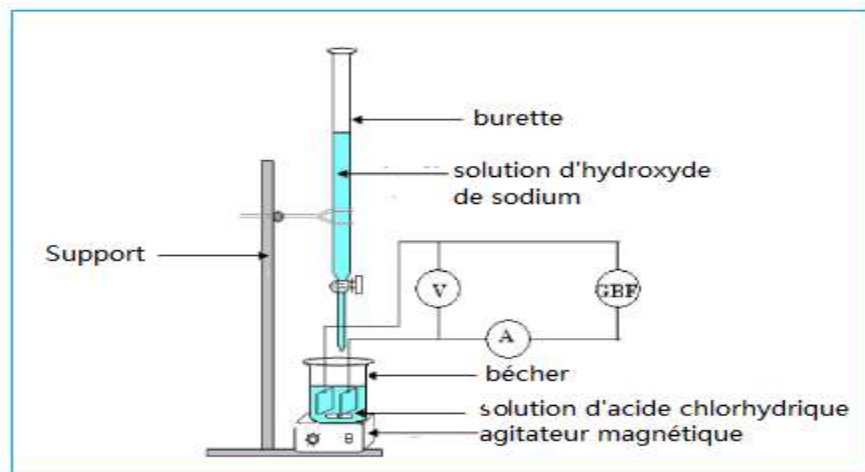
II- Dosage acido-basique

1- Manipulation :

Le bécher contient un volume $V_A = 100 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration C_A inconnu.

On met la cellule conductimétrique dans le bécher pour mesurer la conductance de la solution.

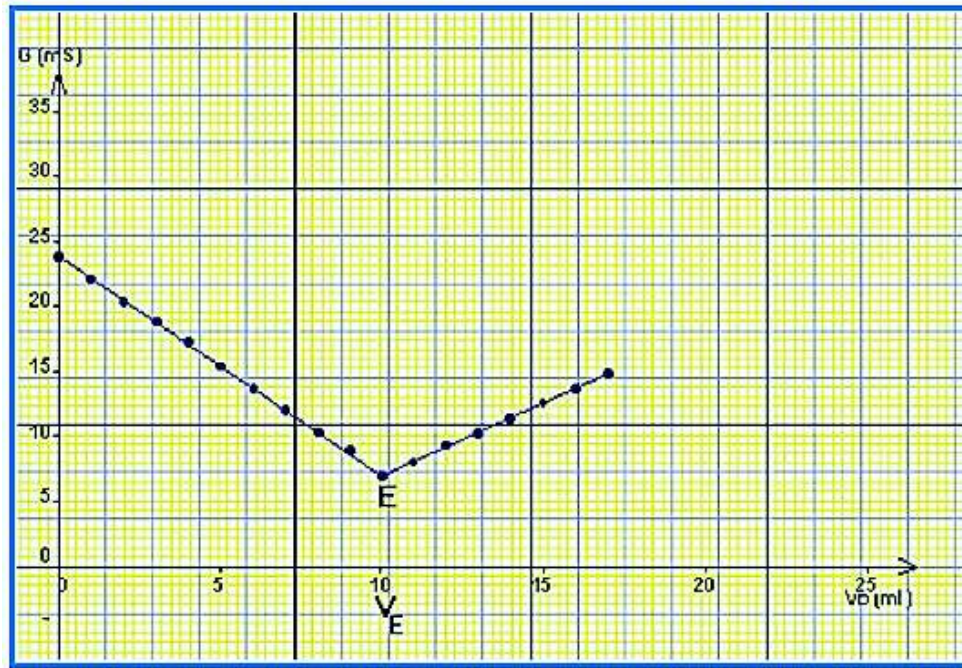
On remplit une burette par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.



Le tableau de résultats :

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|
| $G (mS)$ | 23,8 | 22,1 | 20,4 | 18,8 | 17,3 | 15,4 | 13,7 | 12,0 | 10,3 | 8,9 | 7,0 | 8,0 | 9,3 | 10,2 | 11,4 | 12,6 | 13,7 | 14,8 |
| $V_B(mL)$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |

La courbe $G = f(V_B)$:



2- Analyse de la courbe :

La courbe est formée de deux portions de droites qui se coupent en un point E d'abscisse V_{eq} .

-Avant l'équivalence $V_B < V_{eq}$: Le réactif limitant est HO^- .

Dans le bécher les ions H_3O^+ disparus sont remplacés par les ions Na^+ apportés par la solution d'hydroxyde de sodium. Puisque $\lambda_{Na^+} \ll \lambda_{H_3O^+}$, la conductance diminue.

-Après l'équivalence $V_B > V_{eq}$: le réactif limitant est H_3O^+ est totalement consommé.

Les ions Na^+ et HO^- apportés par la solution basiques ajoutée ne sont plus consommés, et la conductance augmente.

-A l'équivalence : la conductance est minimale.

3- Equivalence :

Tableau d'avancement de la réaction de dosage :

| L'état du système | L'avancement | $H_3O^+_{(aq)}$ | $+ HO^-_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)}$ | |
|-------------------|--------------|-------------------------------|----------------------------------------|----------|
| Initial | $x = 0$ | $n_i(H_3O^+) = C_A \cdot V_A$ | $n_a(HO^-) = C_B \cdot V_B$ | En excès |
| final | x_E | $C_A \cdot V_B - x_E$ | $C_B \cdot V_{BE} - x_E$ | En excès |

A l'équivalence la quantité de matière initiale des ions H_3O^+ est égale à la quantité de matière des ions HO^- ajoutés :

$$n_i(H_3O^+) = n_a(HO^-) \Leftrightarrow \begin{cases} n_i(H_3O^+) = C_A \cdot V_A \\ n_a(HO^-) = C_B \cdot V_{BE} \end{cases} \Rightarrow C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE}$$

$$C_A = \frac{C_B \cdot V_{BE}}{V_A} \Rightarrow C_A = \frac{0,1 \times 10}{100} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

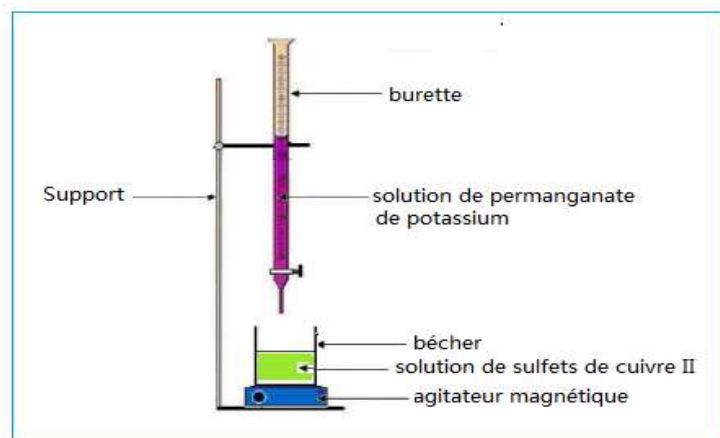
III- Dosage oxydo-réduction

1- Manipulation :

2-1- évolution du système chimique :

La burette contient une solution de permanganate de potassium ($K^+ + MnO_4^-$) acidifiée de concentration $C_2 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

Le bécher contient un volume $V_1 = 10 \text{ mL}$ d'une solution de sulfate de fer II ($Fe^{2+} + SO_4^{2-}$) de concentration C_1 .



On appelle $n_i(Fe^{2+})$ la quantité de matière des ions Fe^{2+} initiale et $n_a(MnO_4^-)$ la quantité de matière ajoutée de la burette.

| Equation de la réaction | | $MnO_4^-(aq) + 5Fe^{2+}_{(aq)} + 8H^+_{(aq)} \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 5Fe^{3+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$ | | | | | |
|----------------------------|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|----------|-------|--------|----------|
| Etat du système | avancement | Quantité de matière en (mol) | | | | | |
| Etat initial | $x = 0$ | $C_2 \cdot V_2$ | $C_1 \cdot V_1$ | En excès | 0 | 0 | En excès |
| Au cours de transformation | x | $C_2 \cdot V_2 - x$ | $C_1 \cdot V_1 - 5x$ | En excès | x | $5x$ | En excès |
| Etat final | x_E | $C_2 \cdot V_2 - x_E$ | $C_1 \cdot V_1 - 5x_E$ | En excès | x_E | $5x_E$ | En excès |

1-2- L'équivalence :

L'équivalence est atteinte lorsque les réactifs (espèce titrée et espèce titrante) ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques.

$$\begin{cases} n_a(MnO_4^-) - x_E = 0 \\ n_i(Fe^{2+}) - 5x_E = 0 \end{cases} \Rightarrow n_i(Fe^{2+}) = 5n_a(MnO_4^-) \Rightarrow C_1 \cdot V_1 = 5 C_2 \cdot V_{2E}$$

$$C_1 = \frac{5 C_2 \cdot V_{2E}}{V_1}$$

2- Repérage de l'équivalence :

Le repérage de l'équivalence se fait grâce au changement de couleur de la solution contenue dans le bécher.

Avant l'équivalence : le réactif limitant est la solution titante , il disparaît totalement. La couleur de la solution dans le bécher est celle de la solution titrée (vert pour Fe^{2+}) et les espèces produites (rouille pour Fe^{3+} incolore pour Mn^{2+}). **La couleur de la solution dans le bécher est rouille.**

Après l'équivalence : le réactif limitant est la solution titrée, il disparaît totalement. La couleur de la solution dans le bécher est celle de la solution titrante (violet). **La couleur de la solution dans le bécher est violette.**

Exercice corrigé :

Pour une solution de diiode $I_{2(aq)}$, on verse un volume $V_{Ox} = 20,0 \text{ mL}$ dans un bécher avec l'empois d'amidon ; on obtient alors une solution bleu foncé (l'empois d'amidon est un indicateur coloré permettant de visualiser le passage de l'équivalence : avant l'équivalence la solution est bleue : après l'équivalence la solution est incolore).

Dans une burette graduée, on introduit une solution de thiosulfate de sodium ($2Na_{(aq)}^+ + S_2O_3^{2-}_{(aq)}$) où la concentration des ions thiosulfate est : $C_{red} = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

On fait couler cette solution dans le bécher jusqu'à disparition de la couleur bleu foncé : on verse un volume $V_{red} = 24,2 \text{ mL}$ de solution titrante. La disparition de la couleur bleue foncé démontre la disparition totale du diiode $I_{2(aq)}$ dans le bécher.

1- Ecrire l'équation de la réaction du dosage sachant que les couples d'oxydo-réduction mis en œuvre sont : $I_{2(aq)}/I_{(aq)}^-$ et $S_4O_6^{2-}_{(aq)}/S_2O_3^{2-}_{(aq)}$.

Préciser lors de cette équation chimique quelle est l'espèce oxydante et l'espèce réductrice.

2- Définie l'équivalence d'un dosage.

3- A l'aide d'un tableau d'avancement déterminer la relation que l'on peut écrire à l'équivalence.

4- Calculer la concentration de diiode I_2 dans la solution dosée.

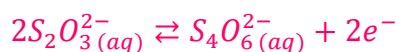
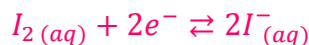
En déduire la masse de diiode I_2 dans le volume $V = 200 \text{ mL}$ de solution.

5- A l'équivalence, déterminer la concentration de toutes les espèces chimiques présentes dans le mélange.

Donnés : masse molaire de diiode I_2 : $M(I_2) = 253,8 \text{ g.mol}^{-1}$

Correction

1- Equation de la réaction du dosage :



I_2 est l'espèce oxydant

$S_2O_3^{2-}$ est l'espèce réducteur

2- l'équivalence est atteinte lorsque les réactifs (titrant est titré) ont totalement disparu.

3- Tableau d'avancement :

| Equation de la réaction | | $I_2(aq) + 2S_2O_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$ | | | |
|--------------------------|------------|----------------------------------------------------------------------------|------------------------------|--------|-------|
| Etat du système | Avancement | Quantité de matière en (mol) | | | |
| Etat initial | 0 | $C_{ox} \cdot V_{ox}$ | $C_{red} \cdot V_{red} = 0$ | 0 | 0 |
| Etat intermédiaire | x | $C_{ox} \cdot V_{ox}$ | $C_{red} \cdot V_{red} - 2x$ | $2x$ | x |
| Etat final (équivalence) | x_{max} | $C_{ox} \cdot V_{ox} - x_E$ | $C_{red} \cdot V_E - 2x_E$ | $2x_E$ | x_E |

D'après le tableau d'avancement, à l'équivalence :

$$\begin{cases} C_{ox} \cdot V_{ox} - x_E = 0 \\ C_{red} \cdot V_E - 2x_E = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} C_{ox} \cdot V_{ox} = x_E \\ C_{red} \cdot V_E = 2x_E \end{cases} \Rightarrow C_{red} \cdot V_E = 2C_{ox} \cdot V_{ox}$$

4- La concentration de diiode I_2 dans la solution dosée :

- D'après la relation d'équivalence :

$$C_{red} \cdot V_E = 2C_{ox} \cdot V_{ox}$$

$$C_{ox} = \frac{C_{red} \cdot V_E}{2 \cdot V_{ox}}$$

Application numérique :

$$C_{red} = \frac{0,2 \times 24,2}{2 \times 20} = 0,12 \text{ mol.L}^{-1}$$

- La masse de diiode I_2 dans le volume $V = 200 \text{ mL}$ de solution :

$$n(I_2) = C_{ox} \cdot V \Rightarrow n(I_2) = 0,12 \times 0,2 = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$m(I_2) = n(I_2) \times M(I_2) \Rightarrow m(I_2) = 2,4 \cdot 10^{-2} \times 253,8 = 6,14 \text{ g}$$

5- la concentration de toutes les espèces chimiques présentes dans le mélange :

A l'équivalence les deux réactifs I_2 et $S_2O_3^{2-}$ sont militants :

$$[I_2] = 0$$

$$[S_2O_3^{2-}] = 0$$

$$[Na^+] = \frac{2C_{red} \cdot V_E}{V_{red} + V_E} = \frac{2 \times 0,2 \times 24,2}{20 + 24,2} = \text{mol.L}^{-1}$$

$$[S_4O_6^{2-}] = [I^-] = \frac{x_E}{V_{red} + V_E} = \frac{C_{ox} \cdot V_{ox}}{V_{red} + V_E} = \frac{0,12 \times 20}{20 + 24,2} = \text{mol.L}^{-1}$$