

DOSAGES DIRECTS

première biof sex/sm

I. – Généralités sur les titrages :

BUT : L'objectif d'un dosage est de doser, de titrer une solution, c'est-à-dire de déterminer sa concentration en une entité chimique donnée à l'aide d'une réaction chimique.

1) Principe du dosage :

Le but d'un dosage est d'atteindre une concentration inconnue d'une espèce X, C_x ou $[X]$ par l'intermédiaire d'une réaction chimique. La réaction chimique utilisée fait intervenir l'espèce X comme réactif et une autre espèce T (dite titrante) choisie pour remplir les conditions suivantes :

- la réaction doit être totale : le réactif limitant doit être totalement consommé.
- la réaction doit être rapide.
- la réaction doit être spécifique et ne faire intervenir que l'espèce X.
- la réaction doit être observable. La variation du titrage au cours du temps doit être mesurable.

2) Comment repérer l'équivalence ?

Il existe deux types de titrages étudiés cette année :

- colorimétrique ;
- conductimétrique.

- Dans un dosage colorimétrique, l'équivalence est repérée par un changement de coloration au sein du mélange réactionnel (virage coloré). Le volume versé de solution titrante au moment du changement de coloration, lire sur la burette, correspond au volume équivalent.
- Dans un titrage conductimétrique, la valeur de la conductance est relevée pour chaque mL du réactif titrant versé, vous notez qu'elle diminue puis augmente. La courbe $G = f(V)$ est tracée et l'équivalence se situe à la cassure de la courbe et il est possible de déterminer le volume équivalent graphiquement.

II. Réalisation d'un dosage direct :

II. 1- Dosage calorimétrique:

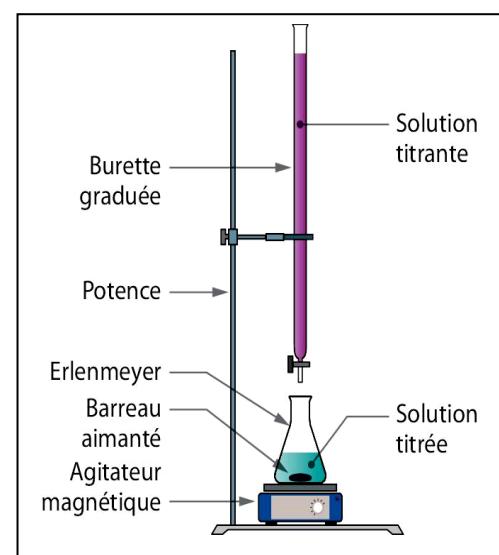
1.1. Présentation du dosage: Ici, nous titrerons une solution de FeSO_4 contenant des ions Fe^{2+} à l'aide d'une solution titrante de permanganate de potassium KMnO_4 de concentration connue C_1 .

On cherche à mesurer la concentration C_0 d'une solution aqueuse contenant du Fer (II) : Pour cela, on réalise un dosage avec du permanganate de potassium :

Le pH sera maintenu constamment proche de 0, pour éviter que n'interviennent d'autres types de réactions...

1.2. Matériel utilisé :

- 1 L de solution de KMnO_4 à $C_1 = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- 1L de solution de FeSO_4 de concentration C_2 inconnue (à déterminer)
- 1 flacon d'acide sulfurique concentré (3 mol.L^{-1})
- un agitateur magnétique
- 2 bêchers en verre de 100 mL, 1 bêcher en plastique de 100 ml
- 1 erlenmeyer
- 1 burette contenant de l'eau distillée
- 1 pipette jaugée de 10 mL et de 1 mL, une propipette



DOSAGES DIRECTS

première biof sex/sm

1.3. Mode opératoire:

On introduit dans un bêcher un volume $V_1=20\text{mL}$ d'une solution de sulfate de fer II de concentration C_1 inconnue ; Puis on lui ajoute progressivement à l'aide d'une burette une solution de permanganate de potassium de concentration $C_2=3.10^{-2} \text{ mol/L}$ 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 une solution de permanganate de potassium jusqu'au point d'équivalence qui correspond au début de l'apparition de la couleur violette dans le bêcher et on indique le volume ajouté $V_{\text{éq}}=13,3\text{mL}$.

1.4. Interprétation :

Les ions permanganate $MnO_4^{-}(aq)$, violet, et les ions fer II Fe^{2+} réagissent ensemble pour donner des ions manganèse Mn^{2+} , incolores, et des ions fer III Fe^{3+} , jaune pâle.

- ✚ 1ère phase : début du dosage, le réactif titrant est limitant, la quantité de $Fe^{2+}_{(aq)}$ en solution disparaît peu à peu. les ions permanganate versés deviennent des ions manganèse incolores et le mélange réactionnel reste incolore.
- ✚ 2ème phase : l'équivalence, pour un certain volume de solution ($K^+_{(aq)}; MnO_4^{-}(aq)$) versé, les réactifs $MnO_4^{-}(aq)$ et $Fe^{2+}_{(aq)}$ sont entièrement consommés (les deux sont limitant). La solution ne contient plus de $MnO_4^{-}(aq)$ ni de $Fe^{2+}_{(aq)}$.

Au moment où tous les ions fer II ont réagi, la première goutte versée contenant des ions permanganate :

- ne se décolore plus ;
- les ions permanganate ne réagissent plus ;
- et donne une teinte rose au mélange réactionnel, c'est l'équivalence.

Le volume versé est alors appelé volume équivalent $V_{\text{éq}}$.

- ✚ 3ème phase : il n'y a plus de réaction entre $MnO_4^{-}(aq)$ et $Fe^{2+}_{(aq)}$

1.5. Couples en présence et demi-équations de couple :

Au cours de la réaction du dosage entre les ions $MnO_4^{-}(aq)$ et $Fe^{2+}_{(aq)}$; les deux couples ox-red mis en

jeu sont : $MnO_4^{-}(aq) / Mn^{2+}_{(aq)}$ et $Fe^{3+}_{(aq)} / Fe^{2+}_{(aq)}$ tels que :

- Pour le couple $MnO_4^{-}(aq) / Mn^{2+}_{(aq)}$: les ions $MnO_4^{-}(aq)$ se réduisent aux ions $Mn^{2+}_{(aq)}$ selon la demi-équation : $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4 H_2O$
- Pour le couple $Fe^{3+}_{(aq)} / Fe^{2+}_{(aq)}$ les ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ sont oxydés aux ions $Fe^{3+}_{(aq)}$ selon la demi-équation : $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 1 e^-$

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



DOSAGES DIRECTS

première biof sex/sm

1.6. Relation d'équivalence:

A l'équivalence ; Les ions fer II ont réagi avec la totalité des ions permanganate versés. Leurs quantités à l'équivalence sont nulles, x_{eq} représente l'avancement à l'équivalence lorsque les conditions sont stœchiométriques.

Dressant le tableau d'avancement de la réaction modélisée par l'équation (*):

Equation de la réaction		$5 \text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow 5 \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	Quantités de matières en mol					
États	Avancement	Quantités de matières en mol						
E.I	X=0	$C_1 V_1$	$C_2 V_{2\text{versé}}$	Excès	0	0	Excès	
E.Int	X	$C_1 V_1 - 5X$	$C_2 V_{2\text{versé}} - X$	Excès	$5X$	X	Excès	
E.F	X=X _{max}	$C_1 V_1 - 5X_{\text{max}}$	$C_2 V_{2\text{versé}} - X_{\text{max}}$	Excès	$5X_{\text{max}}$	X_{max}	Excès	

A l'équivalence ; les deux réactifs sont militants et le mélange réactionnel est stœchiométrique .

c'est- à -dire : $X_{\text{max}} = X_{eq}$ lorsque $V_{2\text{versé}} = V_{eq}$

Donc on a à équivalence : $n_f(\text{Fe}^{2+}) = C_1 V_1 - 5X_{eq} = 0 \Rightarrow X_{eq} = \frac{1}{5} C_1 V_1$

$n_f(\text{MnO}_4^-) = C_2 V_{eq} - X_{eq} = 0 \Rightarrow X_{eq} = C_2 V_{eq}$

par suit : $C_1 = \frac{5C_2 V_{eq}}{V_1}$ AN : $C_1 = \frac{5 \times 3.10^{-2} \times 13,3}{20} = 9,97 \cdot 10^{-2} \text{mol/l}$

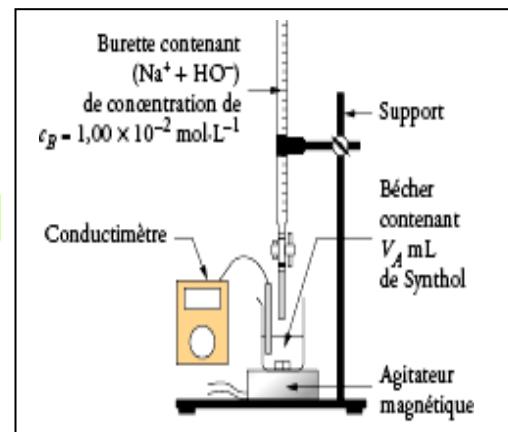
II. 2- Dosage conductimétrique

2.1- Mode opératoire:

- a) **Objectif du TP :** Détermination de la concentration d'un acide par dosage conductimétrique.
- b) **Montage : (voir schéma)**
- c) **Manipulation :**

On réalise le dosage d'une solution S_1 d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+$; $\text{Cl}_{(aq)}^-$) de concentration molaire C_A par une solution S_2 d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}_{(aq)}^+$; $\text{OH}_{(aq)}^-$) de Concentration molaire $C_B = 10 \text{mmol/l}$

- 1- Etalonner le conductimètre en utilisant la solution de référence .
- 2- Placer 100mL d'acide chlorhydrique (mesurés à l'aide de l'éprouvette graduée) dans le bêcher de 200mL.
- 3- Rincer la burette et la remplir avec la solution d'hydroxyde de sodium.
- 4- Mesurer la conductivité de la solution d'acide chlorhydrique.
- 5- Ajouter la solution d'hydroxyde de sodium millilitre par millilitre jusqu'à $V_b = 20 \text{mL}$ et compléter le tableau ci-dessous :



$V_b (\text{mL})$							
$\sigma (\text{mS.m}^{-1})$							

d) Exploitation :

Q1 : Recensez les espèces présentes dans le mélange.

Q2 : Quelle réaction acido-basique se produit lorsqu'on verse la solution de soude dans la solution d'acide chlorhydrique (les ions Na^+ et Cl^- sont spectateurs)?

DOSAGES DIRECTS

première biof sex/sm

Q3 : Ecrire l'expression littérale de la conductivité de la solution en fonction des concentrations des espèces et de leurs conductivités molaires ioniques .

Q4 : Tracer le graphe $\sigma = f(V_B)$.

Q5 : Commenter l'allure de la courbe.

Q6 : Linéariser les deux parties de la courbe et déterminer le volume $V_{B,\text{eq}}$ de la solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence (intersection des deux droites).

Q7 : En vous appuyant sur la définition de l'équivalence , écrire la relation à l'équivalence entre C_A , C_B , V_A et $V_{B,\text{eq}}$, volume de soude versé à l'équivalence .En déduire sa valeur .

Correction :

R1 : Les espèces présentes dans le mélange sont : H_3O^+ , HO^- , Na^+ , Cl^- et H_2O .

R2 : les ions Cl^- et Na^+ étant des spectateurs ici , lorsqu'on verse la solution de soude dans la solution d'acide chlorhydrique , les ions oxonium H_3O^+ réagissent avec les ions hydroxyde HO^- selon l'équation de la réaction modélisée par : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

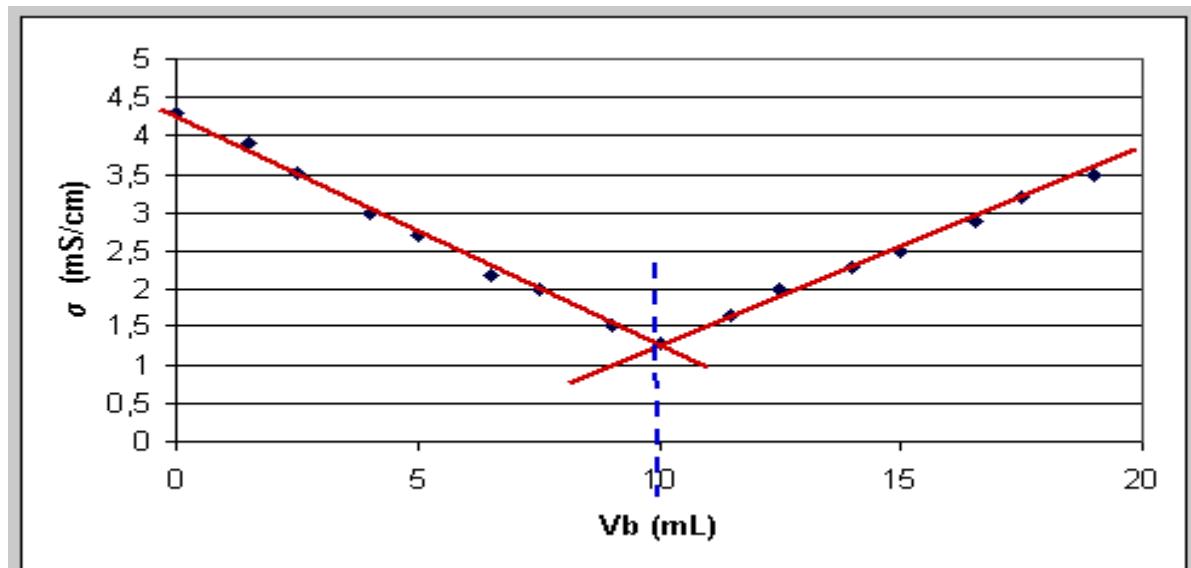
R3 : La conductivité de la solution dépend de toutes les espèces ioniques présentes dans la solution :

$$\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+} [\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+] + \lambda_{\text{HO}_{(aq)}^-} [\text{HO}_{(aq)}^-] + \lambda_{\text{Na}_{(aq)}^+} [\text{Na}_{(aq)}^+] + \lambda_{\text{Cl}_{(aq)}^-} [\text{Cl}_{(aq)}^-]$$

R4 : Tableau de mesures :

Vb(mL)	0	1,5	2,5	4	5	6,5	7,5	9	10	11,5	12,5	14	15	16,5	17,5	19
σ (mS.cm⁻¹)	4,3	3,9	3,51	3	2,7	2,2	2	1,5	1,28	1,65	2	2,3	2,5	2,9	3,2	3,5

graphe $\sigma = f(V_B)$:



R5 : La courbe est constituée de 2 portions de fonctions affines.

DOSAGES DIRECTS

première biof sex/sm

R6 : Les deux droites se coupent en un point dont la valeur de l'abscisse est égale au volume versé à l'équivalence : $V_{B,\text{éq}} = 10 \text{ mL}$.

R7 : On dresse le tableau d'avancement ; soit :

Equation de la réaction		$H_3O_{(aq)}^+ + HO_{(aq)}^- \rightarrow 2H_2O$		
Etats	Avancement	Quantités de matières en mol		
E.I	$X=0$	$C_A V_A$	$C_B V_B$	Exée
E.Int	$X=X(t)$	$C_A V_A - X$	$C_B V_B - X$	Exée
E.F	$X=X_{\text{max}}$	$C_A V_A - X_{\text{max}}$	$C_B V_B - X_{\text{max}}$	Exée

L'équivalence est atteinte lorsque les réactifs ont été mélangés dans les proportions stoechiométriques de la réaction de titrage , c'est – à – dire : $X_{\text{max}} = X_{\text{éq}}$

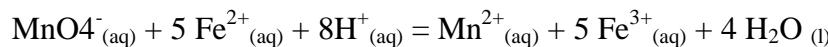
Soit : $n_f(H_3O_{(aq)}^+) = n_f(HO_{(aq)}^-) = 0$ (les deux réactifs sont limitants)

$$\text{Donc } X_{\text{max}} = X_{\text{éq}} = C_A V_A = C_B V_{B,\text{éq}} \Rightarrow C_A = \frac{C_B V_{B,\text{éq}}}{V_A} = \frac{10^{-1} \times 10}{100} = 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$$

Exercice 1:

Dans un bécher, on introduit un volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution de permanganate de potassium de concentration C_1 inconnue, $2,5 \text{ mL}$ d'acide sulfurique de concentration égale à $1,0 \text{ mol/L}$ et 200 mL d'eau distillée. La solution de sel de Mohr contenant les ions Fe^{2+} de concentration $C_2 = 0,100 \text{ mol/L}$ est ajoutée dans la burette graduée. On effectue le titrage en suivant à l'aide d'un conductimètre, les variations de la conductance G de la solution contenue dans le bécher en fonction du volume de solution de sel de Mohr versé. On obtient la courbe ci-dessous :

- 1) Faire un schéma annoté du dispositif expérimental.
- 2) Pour quelle raison ajoute-t-on un grand volume d'eau distillée avant de débuter le dosage ?
- 3) Ecrire les formules chimiques du permanganate de potassium solide et de l'acide sulfurique.
- 4) Avec quel instrument doit-on prélever les $10,0 \text{ mL}$ de solution de permanganate de potassium ? Justifier.
- 5) Ecrire les deux demi-équations électroniques relatives aux couples mis en jeu. Et en déduire que l'équation de la réaction d'oxydoréduction s'écrit :



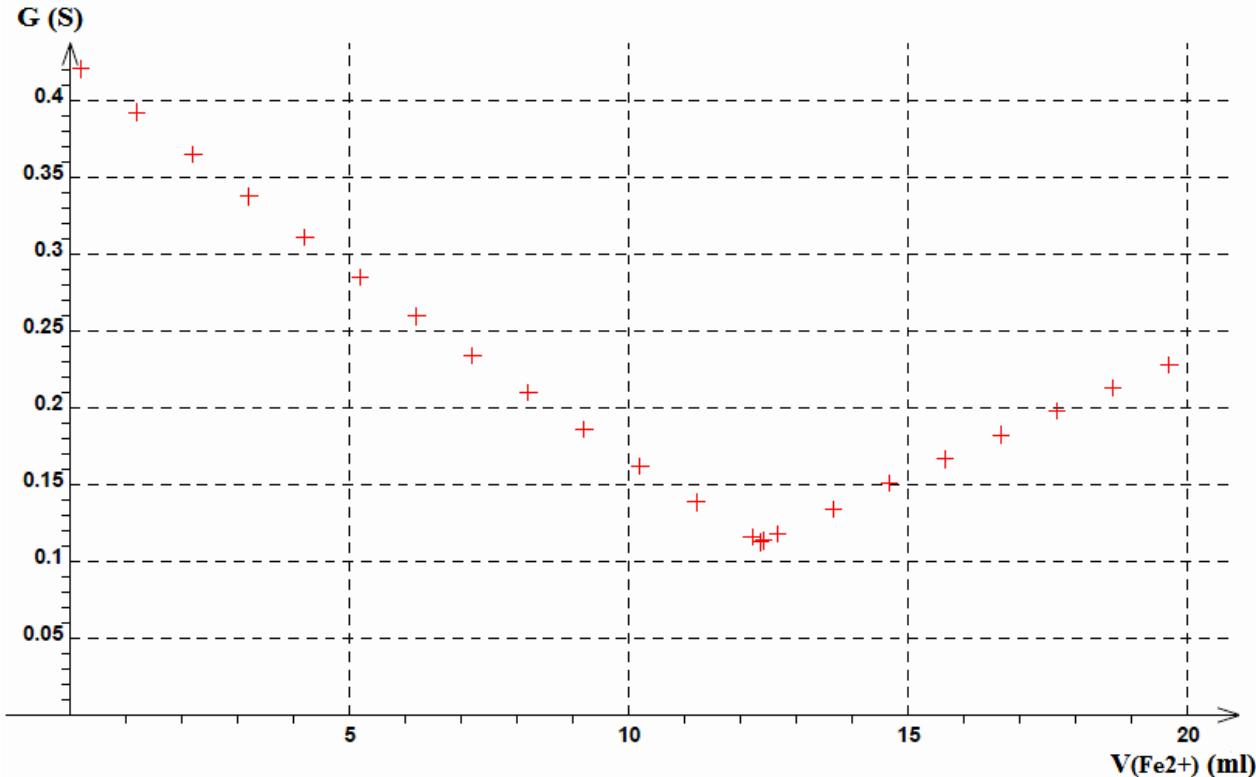
- 6) En l'absence de conductimètre, comment repérer expérimentalement l'équivalence ? Justifier.
- 7) La formule chimique du sel de Mohr est $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (s). Quelle masse de sel de Mohr solide doit-on peser pour préparer 100 mL de solution de concentration C_2 ?
- 8) Quel est le nom de l'ion Mn^{2+} ?
- 9) Déterminer graphiquement le volume équivalent.
- 10) Donner la relation à l'équivalence et en déduire la valeur de la concentration molaire C_1 de la solution

DOSAGES DIRECTS

première biof sex/sm

de permanganate de potassium.

Données : Couples oxydant / réducteur mis en jeu : MnO_4^{-}/Mn^{2+} et Fe^{3+}/Fe^{2+}

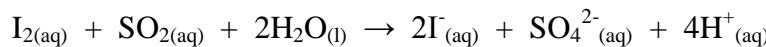


Exercice 2 :

Un laboratoire d'analyse doit déterminer la concentration de dioxyde de soufre $SO_{2(aq)}$ dans une solution commerciale que l'on note S. Pour cela, un technicien dose cette dernière à l'aide d'une solution aqueuse de di-iode aqueux $I_{2(aq)}$. En effet, il introduit dans un erlenmeyer, un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de la solution S, 4 mL d'acide sulfurique incolore et 1 mL d'empois d'amidon également incolore.

La solution titrante, de concentration en di-iode $C_2 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ est ensuite ajoutée jusqu'à l'équivalence repérée par le changement de couleur du milieu réactionnel. L'équivalence est obtenue après avoir versé un volume $V_E = 6,28 \text{ mL}$ de solution de di-iode.

L'équation support du dosage est :



- 1) Préciser, en justifiant, le changement de couleur qui permet de repérer l'équivalence.
- 2) Déterminer la concentration molaire C_1 en dioxyde de soufre de cette solution et en déduire que sa concentration massique $C_{m(\text{exp})}$ en dioxyde de soufre est égale à $0,201 \text{ g.L}^{-1}$.