

Chpître8 : dosages(ou titrages) directs (3h). devoir4

S.P : Il est souvent nécessaire, dans certains cas, de déterminer la concentration d'une espèce chimique dans une solution en réalisant une analyse quantitative en faisant intervenir quelques espèces, de ces solutions, dans des réactions oxydoréduction ou acido-basique.

On appelle dosage, les réactions chimiques qui permettent de déterminer la concentration d'une solution ou la quantité de matière d'une espèce chimique donnée.

☞ **Quelle est le principe du dosage et comment le réaliser ?**

I. Le dosage.

1. définition :

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

Exemples : Dosage des ions fer (II) dans une solution de sulfate de fer(II) .

Dosage du cholestérol dans le sang.

2. dosage direct :

*Le dosage direct consiste à faire réagir la solution à doser contenant le réactif à titrer avec une solution contenant le **réactif titrant** (réactif dont on connaît la concentration).*

II. Comment réalise un dosage direct?

1. Le matériel nécessaire au dosage:

- ❖ Un dispositif d'agitation magnétique
- ❖ Un bécher
- ❖ Une burette graduée

☛ Déroulement d'un dosage direct :

On verse à l'aide de la burette la solution titrant dans la solution à titrer. Il se produit alors la réaction de dosage qui met en jeu le réactif titré et le réactif titrant. Celle-ci peut être soit acido-basique, soit d'oxydoréduction.

☛ La réaction de dosage doit satisfaire à trois conditions suivantes .

Elle doit être :

- ✓ **unique**: (aucune autre réaction ne doit consommer l'un des deux réactifs titrant et titré),
- ✓ **totale**: (disparition au moins l'un des réactifs mis en présence),
- ✓ **rapide**: (atteint son état final rapidement).

2. L'équivalence

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

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

Comment on repère l'équivalence ?

L'objectif principal lors du dosage est le repérage de l'équivalence. Il y a plusieurs possibilités pour réaliser ce repérage . Parmi eux on trouve :

- ✓ Changement de couleur du milieu réactionnel;
- ✓ Changement de couleur d'indicateur coloré ;
- ✓ Traçage de la courbe de l'évolution d'une grandeur physique du milieu réactionnel (la conductance).

III. Exemple du dosage direct

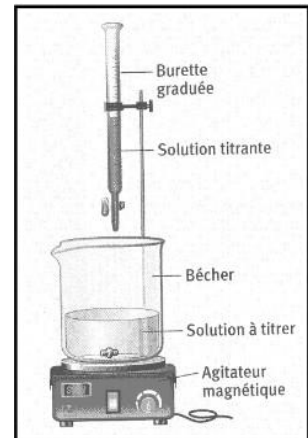
DOSAGE DES IONS FER (II) PAR UNE SOLUTION CONTENANT DES IONS PERMANGANATE EN MILIEU ACIDE.

1) Dispositif

Un volume connu (prélevé à la pipette jaugée) de la solution contenant l'espèce à titrer (solution contenant les ions Fe^{2+}) est, en général, placé dans un bécher.

La solution titrante (solution de permanganate de potassium acidifiée) est, en général, placée dans la burette graduée (burette de **Mohr**).

2) Tableau d'avancement de la réaction de dosage.



Ce tableau est dressé en supposant que nous avons placé un volume V_1 de solution d'ion fer (II) à la concentration cherchée C_1 . Et, à l'aide de la burette graduée, nous avons versé un volume V_2 de solution titrante acidifiée d'ions permanganate, de concentration connue C_2 . Dans ce tableau d'avancement nous ne faisons figurer que l'espèce titrante MnO_4^- et l'espèce titrée Fe^{2+} . Nous n'avons plus fait figurer la mention (aq) qui surcharge les écritures. Il n'en reste pas moins que les espèces sont en solution, donc hydratées.

Équation de la réaction	MnO_4^-	+	$5Fe^{2+}$	$+ 8H^+ \longrightarrow$	$Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$
État initial (mol)	$n(MnO_4^-)_0 = C_2 V_2$		$n(Fe^{2+})_0 = C_1 V_1$	-	
État à la date t l'avancement est x	$n(MnO_4^-) = n(MnO_4^-)_0 - x$		$n(Fe^{2+}) = n(Fe^{2+})_0 - 5x$	-	
État final (mol) l'avancement est x_{max}	$n(MnO_4^-)_f = n(MnO_4^-)_0 - x_{max}$		$n(Fe^{2+})_f = n(Fe^{2+})_0 - 5x_{max}$	-	

3) Notion d'équivalence.

L'examen de l'état final dans le tableau d'avancement permet de dégager trois situations différentes.

- Les ions permanganates constituent le réactif limitant (alors: $n(MnO_4^-)_f = 0$).

$$n(MnO_4^-)_0 - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = n(MnO_4^-)_0 \Rightarrow x_{max} = C_2 V_2$$

$$\text{et } n(Fe^{2+})_0 - 5x_{max} > 0 \Rightarrow n(Fe^{2+})_0 > 5x_{max} \Rightarrow n(Fe^{2+})_0 > 5n(MnO_4^-)_0$$

- Les ions fer (II) constituent le réactif limitant (alors: $n(Fe^{2+})_f = 0$).

$$n(Fe^{2+})_0 - 5x_{max} = 0 \Rightarrow 5x_{max} = n(Fe^{2+})_0 \Rightarrow x_{max} = \frac{n(Fe^{2+})_0}{5}$$

$$\text{et } n(MnO_4^-)_0 - x_{max} > 0 \Rightarrow n(MnO_4^-)_0 > x_{max} \Rightarrow n(Fe^{2+})_0 < 5n(MnO_4^-)_0$$

- L'espèce titrante et l'espèce titrée ont été mélangées dans les proportions stœchiométriques.

Il s'agit de la situation très particulière qui nous permet de déterminer la concentration C_1

recherchée. Cette situation est appelée: **équivalence**.

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

D'après ce qui précède, à l'équivalence, il y a changement de l'espèce limitante. Avant l'équivalence, l'espèce limitante est l'espèce titrante. Après l'équivalence, l'espèce limitante est l'espèce titrée.

L'équivalence se traduit donc par:

$$\begin{cases} n(MnO_4^-)_0 - x_{\text{éq}} = 0 \\ n(Fe^{2+})_0 - 5x_{\text{éq}} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} n(MnO_4^-)_0 = x_{\text{éq}} \\ n(Fe^{2+})_0 = 5x_{\text{éq}} \end{cases} \Rightarrow n(Fe^{2+})_0 = 5n(MnO_4^-)_0$$

A partir de cette dernière relation traduisant l'équivalence on en déduira la concentration cherchée:

$$n(Fe^{2+})_0 = 5n(MnO_4^-)_0 \Rightarrow C_1 V_1 = 5 C_2 V_{2\text{éq}} \Rightarrow C_1 = \frac{5 C_2 V_{2\text{éq}}}{V_1}$$

où $V_{2\text{éq}}$ représente le volume de la solution titrante versé à l'équivalence.

4) 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 titrante. Ce réactif limitant disparaît totalement et sa couleur (violet) disparaît donc aussi. La couleur de la solution dans le bécher est donc celle de la solution titrée (vert pâle) à laquelle s'ajoute la couleur des espèces produites (rouille très pâle pour Fe^{3+} et quasi incolore pour Mn^{2+}). La solution dans le bécher est **pratiquement rouille très pâle**.
- **Après l'équivalence:** Le réactif limitant est la solution titrée. Ce réactif a totalement disparu et sa couleur (vert pâle) aussi. La couleur de la solution dans le bécher est donc celle de la solution

titrante (violet). Les couleurs des espèces produites sont beaucoup moins intenses que le violet.

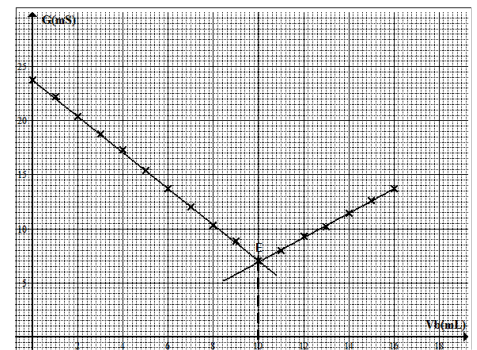
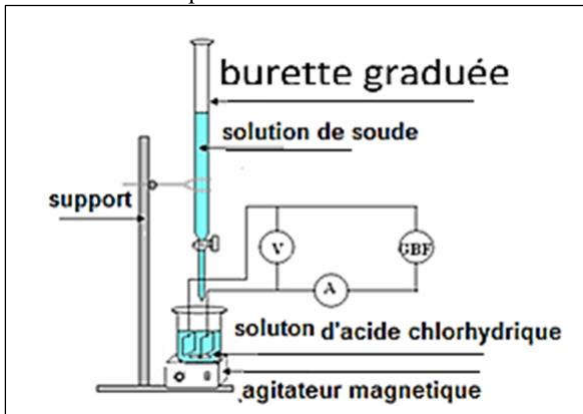
- L'équivalence est donc repérée, à une goutte près, par l'apparition de la teinte violet persistant de la solution titrante.

IV. Qu'est-ce qu'un dosage conductimétrique ?

1. Activité: Comment varie la conductance lors du dosage d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium ?

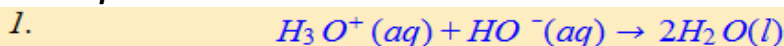
On réalise le montage ci-dessous, en introduisant dans le bécher, un volume $V_A = 100,0\text{ml}$ d'une solution d'acide chlorhydrique, de concentration $C_A = 0,0100\text{mol/l}$. On règle la tension à 1V et on mesure l'intensité I et on détermine la valeur de la conductance G . Tout en agitant, on introduit, mL par mL, la solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0,100\text{mol/ml}$, on détermine, de la même façon, la conductance après chaque ajout.

On trace la courbe représentant la conductance G en fonction de volume V_B de solution d'hydroxyde de sodium ajoutée.



1. Écrire l'équation de la réaction de dosage. quelle est la nature de cette réaction ?
2. Dresser un tableau d'avancement décrivant l'évolution du système au cours du dosage.
3. Déterminer par le calcul, le volume V_{BE} versé à l'équivalence et comparer sa valeur à celle de l'abscisse du point d'intersection des deux portions de droites obtenues lors du tracé de la courbe $G = f(V_B)$.
4. Comment expliquer le changement de la conductance avant et après le point d'équivalence ?

2. exploitation



La nature de cette réaction : acido-basique.

2. Calcul de la quantité de matière des réactifs :

$$n_0(H_3O^+) = C_A V_A = 1\text{mmol}$$

$$n_0(HO^-) = C_B V_B$$

d'où le tableau d'avancement :

Equation chimique		$H_3O^+(aq) + HO^-(aq) \rightarrow 2H_2O(l)$		
E.I	$x = 0$	$C_A V_A = 1\text{mmol}$	$C_B V_B$	Excès
E.F pour $V_B < V_{BE}$	x	$C_A V_A - x_{max} > 0$	$C_B V_B - x_{max} = 0$	Excès
E.F pour $V_B = V_{BE}$	x_E	$C_A V_A - x_E = 0$	$C_B V_B - x_E = 0$	Excès
E.F pour $V_B > V_{BE}$	x	$C_A V_A - x_{max} = 0$	$C_B V_B - x_{max} > 0$	Excès

3. À l'équivalence $C_A V_A - x_E = 0$ et $C_B V_{BE} - x_E = 0$ soit que $C_A V_A = C_B V_{BE}$, d'où

$$V_{BE} = \frac{C_A \cdot V_A}{C_B} = 10,0\text{ml}$$

On constate bien que les deux portions de droites se coupent au point d'abscisse $V_{BE} = 10\text{ml}$.

4. Les ions $Cl^-(aq)$ et $Na^+(aq)$ spectateurs, la quantité de $Cl^-(aq)$ reste constante alors que les ions Na^+ croît avec le volume de la solution d'hydroxyde de sodium ajoutée.

* Avant l'équivalence, HO^- réactif limitant, les ions H_3O^+ sont progressivement remplacés par des ions Na^+ dont la conductivité molaire ionique est plus faible : la conductance de la solution diminue. D'où la première portion de la courbe.

$$G_{\text{avant}} = \lambda_{H_3O^+} \cdot [H_3O^+] + \lambda_{Na^+} \cdot [Na^+] + \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-]$$

* Après l'équivalence, H_3O^+ le réactif limitant, qui sont totalement consommés, les concentrations des ions HO^- et Na^+ augmentent et la conductance aussi. D'où la deuxième portion de la courbe.

$$G_{\text{après}} = \lambda_{HO^-} \cdot [HO^-] + \lambda_{Na^+} \cdot [Na^+] + \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-]$$

* La conductance à l'équivalence :

$$G_{\text{Equi}} = \lambda_{Na^+} \cdot [Na^+] + \lambda_{Cl^-} \cdot [Cl^-]$$

3. conclusion

Au cours d'un dosage conductimétrique la courbe $G = f(V_B)$ est constituée de portion des droites.

Le changement de pente de la courbe qui caractérise l'équivalence du dosage permet de repérer le point d'équivalence et de déterminer le volume versé à l'équivalence $V_{B,E}$.

Exercices :

Exercice 1:

1. définir le titrage d'une espèce chimique ?
2. comment repérer l'équivalence d'un dosage colorimétrique ?

Exercice 2:

On désire par cet exercice déterminer la concentration molaire C_0 en acide acétique (CH_3COOH) du vinaigre du commerce, on prépare alors une solution diluée 100 fois de concentration C_A . Ensuite, on prélève un volume $V_A = 10,0$ mL de cette solution diluée que l'on dose par une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + HO^-$) de concentration $C_B = 10 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

Le volume de réactif titrant (hydroxyde de sodium) versé à l'équivalence vaut $V_{BE} = 9,7$ mL.

- 1) Identifier les deux couples acido-basiques mis en jeu dans ce titrage et écrire l'équation de la réaction.
- 2) Expliquer à quoi correspond l'équivalence.
- 3) Le titrage est suivi par une mesure de la conductivité de la solution dosée.
 - a. Expliquer pourquoi la conductivité augmente doucement du début du titrage jusqu'à l'équivalence.
 - b. Expliquer pourquoi la conductivité augmente fortement après l'équivalence.
- 4) En utilisant un tableau d'avancement simplifié, trouver la relation entre la quantité de matière d'acide acétique titrée n_A et la quantité de matière d'hydroxyde de sodium versé n_B à l'équivalence ?
- 5) Calculer la concentration en acide acétique C_A de la solution de vinaigre diluée.
- 6) En déduire la concentration C_0 en acide acétique du vinaigre commercial.