AlloSchool

Physique et Chimie : 1ère Année Bac

Séance 14 (Les dosages (ou titrages) directs)

Professeur : Mr EL GOUFIFA Jihad

Sommaire

I- Principe d'un dosage

1-1/ Définition d'un dosage

1-2/ Méthodes de dosage

1-3/ Déroulement d'un dosage direct

1-4/ L'équivalence

II- Dosage acido-basique (Dosage par conductimétrie)

2-1/ Manipulation

2-2/ Analyse de la courbe

2-3/ Équivalence

III- Dosage oxydo-réduction (Dosage colorimétrique)

3-1/ Manipulation

3-2/ Repérage de l'équivalence

IV- Exercices

4-1/ Exercice 1

4-2/ Exercice 2

4-3/ Exercice 3

4-4/ Exercice 4

I- Principe d'un dosage

1-1/ Définition d'un dosage

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.

1-2/ Méthodes de dosage

Dosage non destructif

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

On utilise des grandeurs physiques dont la valeur ne dépend que de la concentration en espèce de la solution : Variation de la conductance G ; Variation de l'absorption de lumière (absorbance)..

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

Dosage destructif

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

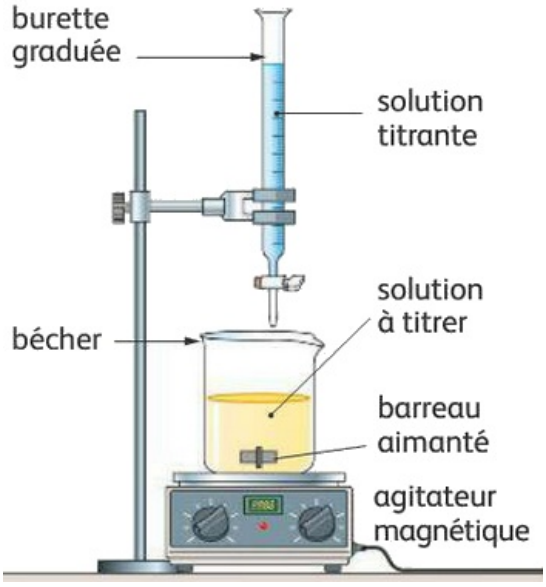
1-3/ Déroulement d'un dosage direct

On verse à l'aide de la burette la solution titrante dans la solution à titrer.

Il se produit alors une réaction de dosage qui met en jeu le réactif titré et le réactif titrante ,Celle-ci peut être soit acido-basique, soit d'oxydoréduction.

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

- Univoque : il faut que 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 : atteint son état final rapidement



1-4/ 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.

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 (Dosage par conductimétrie)

2-1/ Manipulation

Expérience

Le bécher contient un volume $V_A = 100mL$ 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 $C_B = 0,1mol.L^{-1}$:

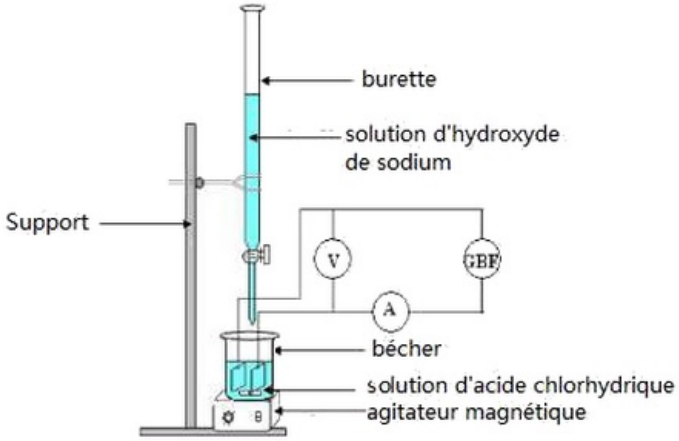
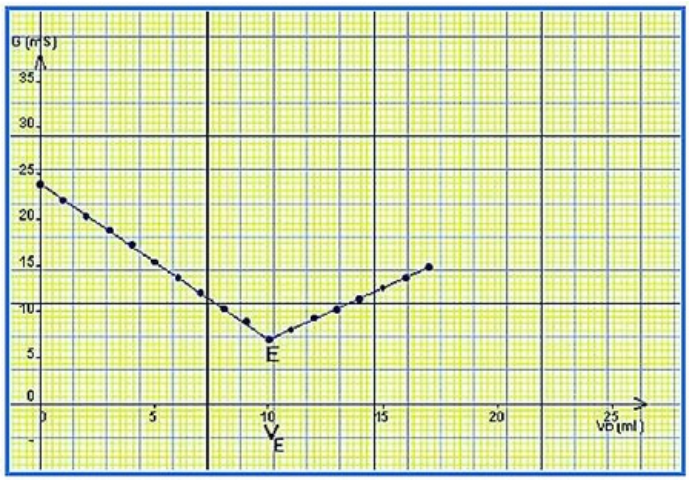


Tableau de résultats

$G\ (ms)$	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

Courbe



2-2/ Analyse de la courbe

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

Avant l'équivalence

$V_B < V_{éq}$: 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.

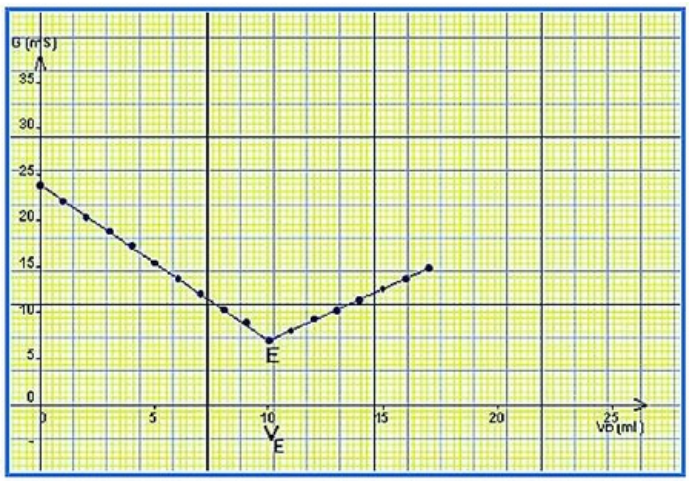
Après l'équivalence

$V_B > V_{éq}$: le réactif limitant est H_3O^+, et est totalement consommé.

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

À l'équivalence

La conductance est minimale.



2-3/ Équivalence

Tableau d'avancement de la réaction de dosage :

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

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

$$n_i\,(H_3O^+) = n_a\,(HO^-)$$
$$\Leftrightarrow \begin{cases} n_i\,(H_3O^+) = C_A.V_A \\ n_a\,(HO^-) = C_B.V_{BE} \end{cases} \Rightarrow C_A.V_A = C_B.V_{BE}$$
$$\Rightarrow C_A = \frac{C_B.V_{BE}}{V_A} = \frac{0{,}1\times 10}{100} = 10^{-2} mol.L^{-1}$$

III- Dosage oxydo-réduction (Dosage colorimétrique)

3-1/ Manipulation

Expérience

La burette contient une solution de permanganate de potassium $\left(K^+ + MnO_4^-\right)$ acidifiée de concentration $C_2 = 2,5.10^{-2} mol.L^{-1}$.

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

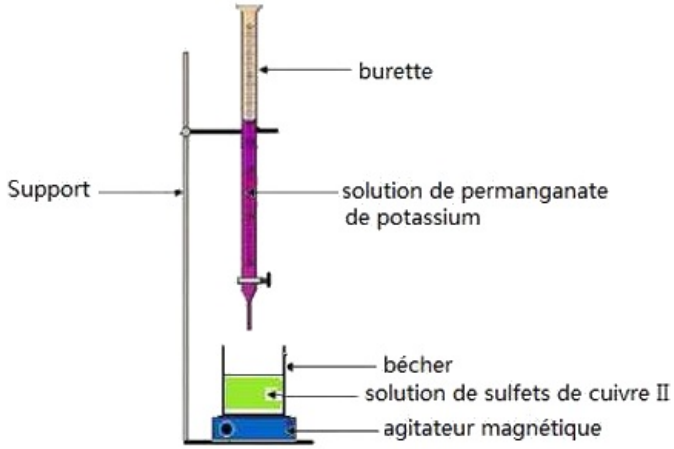


Tableau d'avancement

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

Equation de la réaction		$MnO_{4\,(aq)}^- + 5Fe_{(aq)}^{2+} + 8H_{(aq)}^+ \rightarrow Mn_{(aq)}^{2+} + 5Fe_{(aq)}^{3+} + 4H_2O_{(l)}$					
Etat du système	avancement	Quantité de matière en (mol)					
Etat initial	$x = 0$	$C_2.V_2$	$C_1.V_1$	En excès	0	0	En excès
Au cours de transformation	x	$C_2.V_2 - x$	$C_1.V_1 - 5x$	En excès	x	$5x$	En excès
Etat final	x_E	$C_2.V_2 - x_E$	$C_1.V_1 - 5x_E$	En excès	x_E	$5x_E$	En excès

3-2/ Repérage de l'équivalence

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

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

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 disparait 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 disparait totalement.

La couleur de la solution dans le bécher est celle de la solution titrante (violet).

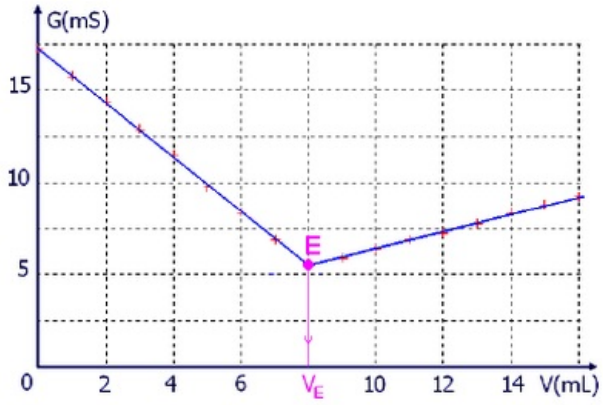
La couleur de la solution dans le bécher est violette.

IV- Exercices

4-1/ Exercice 1

On dose, par titrage conductimétrique, un volume $V_A = 20mL$ de la solution d'acide nitrique HNO_3 de concentration C_A par une solution d'hydroxyde de sodium $(Na^+ + HO^-)$ de concentration $C_B = 0.2mol/L$.

Le suivi du titrage par conductimétrie permet de tracer le graphe $G = f(V_B)$ suivant :



1. Faire un schéma légendé du dispositif de titrage.
2. Établir l'équation de la réaction de dosage.
3. Établir un tableau d'avancement.
4. Déterminer la relation d'équivalence.
5. Déterminer le volume équivalent $V_{éq}$ du titrage.
6. Déterminer la concentration C_A de la solution d'acide nitrique.

4-2/ Exercice 2

Pour déterminer la concentration C_1 en diode I_2 d'une solution de Tarnier, on dose un volume $V_1 = 25mL$ de solution de Tarnier par une solution de thiosulfate de sodium $\left(2Na^+ + S_2O_3^{2-}\right)$ de concentration $C_2 = 0,02mol/L$.

Le volume versé à l'équivalence est égal à $V_{éq} = 12,1mL$.

1. Établir l'équation de la réaction de dosage.
2. Établir un tableau d'avancement.
3. Déterminer la relation d'équivalence.
4. Déterminer la concentration C_1 de la diode.

Données :

- Couples oxydant / réducteur mis en jeu : I_2/I^- – $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$

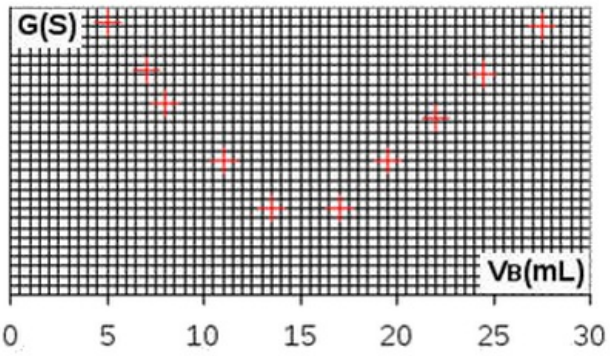
4-3/ Exercice 3

Un détartrant pour cafetière vendu dans le commerce se présente sous la forme d'une poudre blanche : l'acide sulfamique (H_2NSO_3H) qui, en solution, à les mêmes propriétés que l'acide chlorhydrique et que l'on notera HA.

On dissous $m = 1,50g$ de ce détartrant dans de l'eau distillée à l'intérieur d'une fiole jaugée de volume $V = 200mL$ que l'on complète jusqu'au trait de jauge. On dispose alors d'une solution S de concentration en acide C_A.

On dose $V_A = 20mL$ de S par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium $\left(Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}\right)$ de concentration $C_B = 0,10\ mol.L^{-1}$.

Le graphique donnant la conductance G de la solution en fonction du volume V_B de solution d'hydroxyde de sodium versé est le suivant :



On donne les équations des réactions suivantes :

- Réaction de dissolution de HA dans l'eau : $HA_{(s)} + H_2O \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + A^-_{(aq)}$.

- Réaction support du dosage : $H_3O^+_{(aq)} + HO^- \rightarrow\ 2H_2O_{(aq)}$.

1. Dresser le tableau permettant de suivre l'évolution du dosage en fonction de l'avancement x.
2. Définir l'équivalence du dosage. Quelle relation peut-on écrire entre les différentes quantités de réactifs à l'équivalence ?
3. Comment peut-on déterminer graphiquement le volume V_{BE} de solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence ?
4. Déterminer graphiquement V_{BE}. En déduire la concentration C_A de la solution S.
5. Calculer la masse d'acide sulfamique présente dans S.
6. En déduire le pourcentage massique de cet acide dans le détartrant étudié.

Données :

- Masse molaire moléculaire de l'acide sulfamique : $M(HA) = 97,0\ g.mol^{-1}$

4-4/ Exercice 4

On prélève un volume $V_0 = 20,0mL$ de lait (solution S_0) et on les introduit dans une fiole jaugée de volume $V_s = 100,0mL$. On complète avec de l'eau distillée et on homogénéise pour obtenir une solution S, de concentration C_S.

1. Quel rapport existe entre la concentration C_0 de la solution S_0 et la concentration C_S de la solution S ?

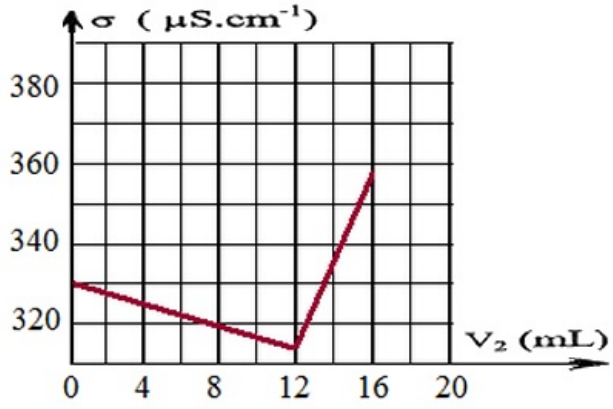
On verse un volume $V_1 = 10,0mL$ de la solution S dans un bécher et on y ajoute environ $250mL$ d'eau distillée.

2. Indiquer précisément le protocole à suivre pour prélever $10,0mL$ de solution S.

On plonge ensuite dans le bécher une cellule conductimétrique. Initialement et après chaque ajout, mL par mL, d'une solution aqueuse de nitrate d'argent $\left(Ag^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)}\right)$ de concentration $C2 = 5.10^{-3} mol.L^{-1}$, on détermine la conductivité du milieu réactionnel.

3. Indiquer, sur un schéma annoté, le dispositif expérimental à mettre en place.

Le suivi conductimétrique du dosage permet d'obtenir la courbe d'évolution de la conductivité σ du milieu réactionnel en fonction du volume V_2 de la solution de nitrate d'argent versé :



La transformation chimique, rapide, met uniquement en jeu les ions chlorure et les ions argent selon l'équation de réaction : $Ag^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \rightarrow AgCl_{(s)}$

4. Quelle est l'origine de la conductivité initiale de la solution ?
5. En utilisant les valeurs des conductivités molaires ioniques données ci-dessous, interpréter la variation de la valeur de la conductivité σ du milieu réactionnel au cours du dosage.

$$A\ 25^\circ C\ :\ \begin{cases} \lambda\left(Cl^-_{(aq)}\right) = 76,3 \times 10^{-4}\ m^2.S.mol^{-1} \\ \lambda\left(NO^-_{3(aq)}\right) = 71,4 \times 10^{-4} m^2.S.mol^{-1} \\ \lambda\left(Ag^+_{(aq)}\right) = 61,9 \times 10^{-4} m^2.S.mol^{-1} \end{cases}$$

6. Quel événement correspond au point particulier apparaissant sur la courbe $\sigma = f(V_2)$?
7. Déterminer, en utilisant cette courbe, le volume V_{2E} de solution de nitrate d'argent versé à l'équivalence.
8. Quelle est à l'équivalence la relation entre la quantité de matière en ions argent introduits et la quantité de matière en ions chlorure initialement présents ?
9. En déduire la concentration molaire C_S en ions chlorure initialement présents dans la solution S, puis celle C_0 dans le lait.

La masse d'ions chlorure présents dans un litre de lait doit être comprise entre $1,0g$ et $2,0g$.

10. Calculer la masse d'ions chlorure présents dans le lait étudié et conclure.

Donnée :

- Masse molaire des ions chlorure : $M\left(Cl^{-}\right) = 35,5\ g.mol^{-1}$.