



BLAISE PASCAL
PT 2022-2023

Révisions R9

Dosages

Ressources en ligne

Scanner ou cliquer sur les QR-code pour accéder aux ressources.

- **L'essentiel du cours sous forme de cartes mémo** : cartes réalisées par Christophe Cayssiols.



Cartes utilisables pour ce bloc de révisions : thème « équilibre chimique », rubrique « dosages ».

- **Qmax : QCM d'applications directes du cours**



Choisir d'abord le mode « j'apprends » puis éventuellement le mode « je révise ». Ces QCM correspondent au programme de PCSI, certaines notions peuvent donc vous être inconnues : me demander en cas de doute.

Thèmes abordés dans ce bloc de révisions : techniques expérimentales en chimie.

Rappels de cours

A - Méthodes de suivi d'un titrage

- **Colorimétrie** : Le passage de l'équivalence est marqué par un brusque changement de couleur de la solution, ou bien car une espèce réactive est colorée (p.ex. permanganate, diiode, etc.) ou bien car on ajoute un indicateur coloré (espèce possédant une forme très colorée que l'on ajoute en quantité suffisamment faible pour ne pas perturber le titrage) à la solution titrée. Contrairement à ce que l'on pourrait croire, un titrage colorimétrique est généralement tout aussi précis qu'un titrage suivi « avec une courbe ».

- **Conductimétrie** : Dans un titrage suivi par conductimétrie, la courbe de la conductivité en fonction du volume versé est affine par morceau, et présente une rupture de pente au passage par l'équivalence. La conductivité d'une solution est reliée aux concentrations des ions (indexés i) par la **loi de Kohlrausch**,

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^\circ [A_i]$$

où $[A_i]$ est la concentration de l'ion A_i et λ_i° sa conductivité molaire ionique standard.

*** **Attention !** Compte tenu des unités usuelles des λ° ($S \cdot m^{-2} \cdot mol^{-1}$), la concentration doit être exprimée en $mol \cdot m^{-3}$ au lieu de $mol \cdot L^{-1}$.

*** **Attention !** Tous les ions présents dans la solution contribuent à sa conductivité ... y compris les ions spectateurs, qu'il ne faut pas oublier.

Rappelons enfin qu'un conductimètre n'est autre qu'un ohmmètre, capable de mesurer la résistance de la portion de solution présente entre les deux plaques de la cellule de conductimétrie, voir figure 1.

- **Précipitation** : Le passage de l'équivalence est marqué par l'apparition d'un précipité, dont on peut observer le début de la formation. En revanche, la fin de précipitation ne peut pas servir à repérer l'équivalence du titrage car elle ne peut pas être aisément constatée (cf. TP sur le dosage du sérum physiologique).

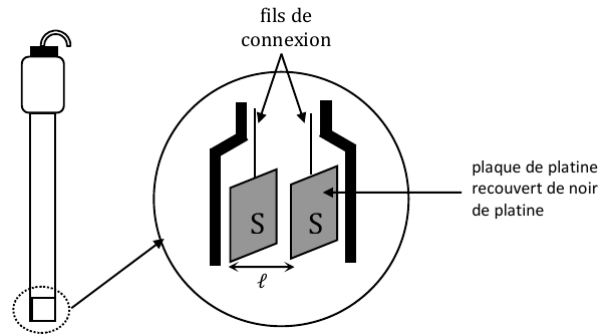


Figure 1 – Schéma de principe d'une cellule de conductimétrie.

• **pH-métrie** : La courbe représentant le pH de la solution en fonction du volume versé présente un net saut au passage de l'équivalence. La méthode des tangentes n'est pas plus précise qu'un repérage à l'œil, et si les mesures sont suffisamment nombreuses il est préférable de repérer le maximum de la dérivée.

Si c'est un acide qui est dosé, le saut de pH est montant : en effet, l'acide est prédominant au début du titrage et il est remplacé par sa base conjuguée en fin de titrage, ce qui n'est possible que si le pH a augmenté (penser diagrammes de prédominance). Réciproquement, il est descendant si c'est une base qui est dosée.

Sur le principe, les mesures de pH fonctionnent de la même manière que les mesures potentiométriques, si ce n'est que les deux électrodes (électrode indicatrice et électrode de référence) sont réunies dans une unique sonde.

Remarque : le pH à la demi-équivalence ($V = V_E/2$) permet de déterminer le pK_a du couple dosé.

• **Potentiométrie** : La courbe représentant le potentiel redox de la solution en fonction du volume versé présente un net saut au passage de l'équivalence. Ici aussi, la méthode des tangentes n'est pas plus précise qu'un repérage à l'œil, et si les mesures sont suffisamment nombreuses il est préférable de repérer le maximum de la dérivée.

Si c'est un réducteur qui est dosé, le saut de potentiel est montant : en effet, le réducteur est prédominant au début du titrage et il est remplacé par l'oxydant en fin de titrage, ce qui n'est possible que si le potentiel a augmenté. Réciproquement, il est descendant si c'est un oxydant qui est dosé.

Rappelons que le potentiel redox d'une solution s'obtient par la mesure de la tension entre deux électrodes plongeant dans la solution, voir figure 2 : une électrode indicatrice, aussi appelée électrode de travail, et une électrode de référence, dont le potentiel est connu parfaitement.

Remarque : ici aussi, le potentiel à la demi-équivalence permet de déterminer les potentiels standards.

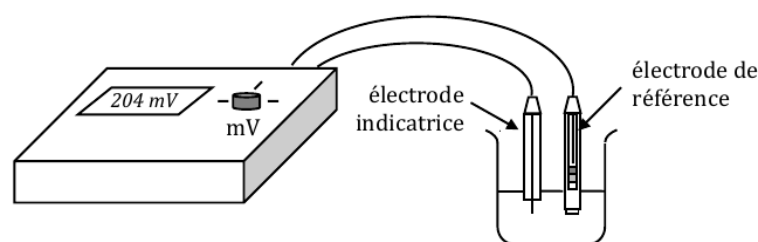


Figure 2 – Schéma de principe d'un montage potentiométrique.

B - Exploitation d'un titrage par un tableau d'avancement

Comme souvent en chimie, le tableau d'avancement est un outil utile pour exploiter sans erreur un titrage ! Dans le cas d'un titrage, le tableau d'avancement est construit pour un volume V versé de la burette, qui correspond au volume total versé depuis le début du titrage. Si on souhaite faire une étude exhaustive des situations possibles, il faut ensuite procéder à une disjonction de cas en comparant V au volume équivalent V_E :

- ▷ si $V < V_E$, le réactif limitant est celui qui se trouve dans la burette ;
- ▷ si $V > V_E$, le réactif limitant est celui qui était dans le bécher ;
- ▷ si $V = V_E$ alors les deux réactifs sont limitants simultanément : c'est la définition de l'équivalence !

En pratique, il est fréquent qu'on ne cherche qu'à exploiter l'équivalence du titrage, auquel cas il suffit de construire le tableau pour le cas $V = V_E$.

Monsieur, on peut faire un exemple ? Mais bien sûr ! Voici le célèbre titrage de diiode par le thiosulfate, qui constitue la deuxième étape des célèbres dosages iodométriques, ceux qui tombent un an sur deux à la banque PT. Une quantité de matière n_0 inconnue de diiode se trouve dans le bécher, alors que la solution de thiosulfate de sodium de concentration C connue est dans la burette. Les couples redox mis en jeu sont I_2/I^- et $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$

		I_2	+	$2 S_2O_3^{2-}$	\longrightarrow	$2 I^-$	+	$S_4O_6^{2-}$
Initial		n_0		CV		0		0
Final	$V < V_E$	$n_0 - \xi = n_0 - \frac{CV}{2}$		$CV - 2\xi = 0$		$2\xi = CV$		$\xi = \frac{CV}{2}$
	$V = V_E$	$n_0 - \xi_E = 0$		$CV_E - 2\xi_E = 0$		$2\xi_E = CV_E$		$\xi_E = \frac{CV_E}{2}$
	$V > V_E$	$n_0 - \xi_E = 0$		$CV - 2\xi_E = C(V - V_E)$		$2\xi_E = CV_E$		$\xi_E = \frac{CV_E}{2}$

Il n'y a pas d'erreur dans ce tableau d'avancement : pour tout $V > V_E$, on a $\xi = \xi_E$ car tout le réactif présent dans le bécher a été consommé et la réaction ne peut plus se faire. Le réactif versé depuis la burette s'accumule, mais les autres quantités de matière ne varient plus. Pour cette raison, l'équivalence est parfois appelée **fin de titrage**.

L'exploitation de l'équivalence se fait à partir des deux cases du tableau d'avancement correspondant aux deux réactifs titrant et titré (on exprime ξ_E à partir de l'une et on injecte dans l'autre) :

$$\begin{cases} n_0 - \xi_E = 0 \\ CV_E - 2\xi_E = 0 \end{cases} \quad \text{donc} \quad CV_E - 2n_0 = 0 \quad \text{d'où} \quad \boxed{n_0 = \frac{CV_E}{2}}$$

Remarque : Le raisonnement se fait en deux étapes. D'expérience, je sais que vous pourriez être tentés d'écrire quelque chose comme

$$n_0 - \xi_E = CV_E - 2\xi_E.$$

C'est juste mathématiquement ($0 = 0$) ... mais ça ne mène à rien car il reste deux inconnues (n_0 et ξ_E) dans la même équation.

*** **Attention !** Ne pas retenir qu'il y a égalité des quantités de matière apportées entre réactif titrant et titré à l'équivalence, et encore moins des formules magiques comme « $C_A V_A = C_B V_B$ » ! Tout ça devient faux dès que la réaction de titrage implique des nombres stœchiométriques différents de 1.

C - Titrages en deux étapes

• Pourquoi se compliquer la vie ?

Pour pouvoir servir de support à un titrage, une réaction doit être **totale, rapide, unique** (le réactif titrant ne doit réagir qu'avec le réactif titré, et pas avec d'autres espèces présentes dans le milieu) et permettre un **repérage aisé de l'équivalence** ... ce qui n'est pas toujours facile à trouver ! En particulier, les réactions d'oxydoréduction posent souvent des problèmes de cinétique.

↪ une solution consiste à faire réagir l'espèce d'intérêt par une réaction quantitative mais éventuellement lente, puis titrer les produits de cette réaction par une réaction rapide.

• Titrage indirect

Le réactif d'intérêt A réagit de façon quasi-totale avec un réactif intermédiaire B en excès inconnu. Le produit C de cette réaction est dans un deuxième temps titré par le réactif titrant D .

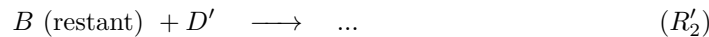
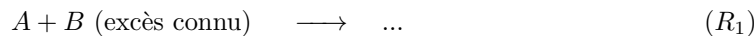


Le volume équivalent dans ce cas est celui pour lequel D et C sont dans les proportions stœchiométriques. Connaissant la quantité de matière de n_D versée à l'équivalence, un bilan de matière de la réaction (R_2) permet de déterminer la quantité formée n_C . Ensuite, connaissant n_C et puisque A est limitant, un bilan de matière sur la réaction (R_1) permet d'en déduire la quantité de matière n_A initialement présente.

Remarque : la réaction (R_2) permet donc de connaître l'état final de la réaction (R_1).

• **Titration en retour, aussi appelé titrage par excès**

Le principe est quasiment le même que précédemment, sauf que cette fois le réactif B est en excès connu précisément. C'est cet excès qui est titré dans un deuxième temps.



Cette fois, le volume équivalent est celui pour lequel D' et la quantité restante de B après (R_1) sont dans les proportions stœchiométriques. Connaissant la quantité de matière n'_D versée à l'équivalence, un bilan de matière de la réaction (R_2') permet d'en déduire la quantité de matière $n_{B,r}$ restante à la fin de (R_1) . Comme la quantité de matière initiale $n_{B,i}$ apportée en B est connue, on en déduit la quantité de matière $n_{B1} = n_{B,i} - n_{B,r}$ qui a réagi via la réaction (R_1) . Enfin, un bilan de matière de la réaction (R_1) permet d'en déduire la quantité de matière n_A initialement présente.

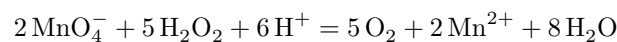
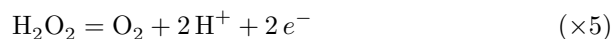
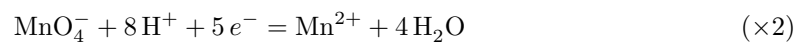
Remarque : la réaction (R_2') permet ici aussi de connaître l'état final de la réaction (R_1) , mais de façon différente (quantité restante d'un réactif au lieu de quantité formée d'un produit).

Questions de cours

Seuls les étudiants du groupe de TD PT* seront interrogés en colle sur les questions marquées d'une étoile, car elles sont plus techniques et/ou moins essentielles ... mais tous les étudiants sont bien sûr invités à les travailler !

R8.1 - On dose un volume V d'une solution d'eau oxygénée (couple O_2/H_2O_2) de concentration C inconnue par une solution de permanganate de potassium (couple MnO_4^-/Mn^{2+}) de concentration C_0 . Écrire l'équation de la réaction de titrage, puis exprimer la concentration C en fonction du volume équivalent V_E .

Réaction de titrage :



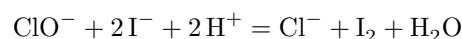
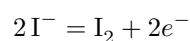
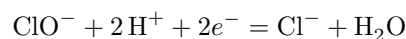
À l'équivalence, les deux réactifs sont limitants donc

$$\begin{cases} C_0 V_E - 2\xi_E = 0 \\ CV - 5\xi_E = 0 \end{cases} \quad \text{d'où} \quad C = \frac{5V_E}{2V} C_0.$$

(ne pas hésiter à refaire un tableau d'avancement)

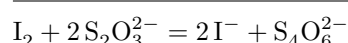
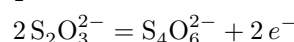
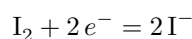
R8.2 - On fait réagir un volume V d'une solution d'eau de Javel (couple ClO^-/Cl^-) de concentration C inconnue avec un excès d'iodure de potassium (couple I_2/I^-). On dose ensuite le diiode formé au cours de la première réaction par une solution de thiosulfate de sodium (couple $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$) de concentration C_0 . Écrire les équations des deux réactions mises en jeu, puis exprimer la concentration C en fonction du volume équivalent V_E .

Première réaction (totale mais lente) :



(remarque culturelle : cette écriture est « stoéchiométriquement correcte », mais pas chimiquement, car elle a en réalité lieu en milieu basique ... comme ça ne change rien pour la suite, inutile de s'en soucier dans cette question de cours !)

Deuxième réaction (totale et rapide) :



La première réaction permet de former une quantité de matière n_f de diiode, dont on montre à partir d'un tableau d'avancement (ou on le voit sur l'équation bilan) qu'elle est égale à la quantité de matière initiale CV en ions ClO^- . La deuxième réaction permet de déterminer cette quantité de matière n_f : à l'équivalence (ne pas hésiter à faire un deuxième tableau d'avancement),

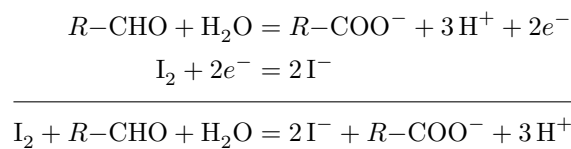
$$\begin{cases} n_f - \xi_E = 0 \\ C_0 V_E - 2\xi_E = 0 \end{cases} \quad \text{d'où} \quad n_f = \frac{C_0 V_E}{2}$$

d'où on déduit finalement

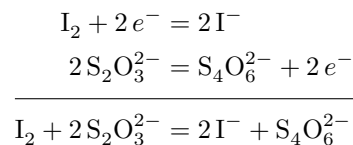
$$C = \frac{V_E}{2V} C_0.$$

R8.3 - On fait réagir un volume V d'une solution de glucose (réducteur noté symboliquement $R\text{-CHO}$ du couple $R\text{-COO}^-/R\text{-CHO}$) de concentration C inconnue avec une quantité de matière connue n_0 de diiode, supposé en excès. On dose ensuite le diiode restant par une solution de thiosulfate de sodium (couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration C_0 . Écrire les équations des deux réactions mises en jeu, puis exprimer la concentration C en fonction du volume équivalent V_E .

Première réaction (totale mais lente) :



Deuxième réaction (totale et rapide) :



À partir d'un tableau d'avancement, on montre qu'à la fin de la première réaction, il reste une quantité de matière de diiode n_r qui vaut $n_r = n_0 - CV$. La deuxième réaction permet de déterminer cette quantité de matière n_r : à l'équivalence (ne pas hésiter à faire un deuxième tableau d'avancement),

$$\begin{cases} n_r - \xi_E = 0 \\ C_0 V_E - 2\xi_E = 0 \end{cases} \quad \text{d'où} \quad n_r = \frac{C_0 V_E}{2}$$

d'où on déduit finalement

$$C = \frac{1}{V} \left(n_0 - \frac{C_0 V_E}{2} \right).$$

Pour s'entraîner

Exercice 1 : Dosage de l'eau oxygénée par manganimétrie



- ▷ Titrage direct ;
- ▷ Oxydoréduction.

Outre un titrage avec des nombres stœchiométriques différents de 1, cet exercice permet de revoir quelques questions classiques autour des dosages : dilution, calcul de titre volumique, etc. Les valeurs numériques ont été choisies de sorte que tous les calculs soient faisables de tête.

L'eau oxygénée H_2O_2 a été découverte au début du XIX^e siècle par le chimiste français Thénard. Historiquement, elle servait comme source d'énergie de propulsion. Aujourd'hui, elle est principalement utilisée comme agent de blanchiment et en pharmacie pour son action antiseptique. Elle est commercialisée en solution de diverses concentrations, appelée « eau oxygénée à τ volumes ». Le titre τ de la solution est défini comme le volume exprimé en litres de dioxygène dégagé par 1 L de solution lors de sa décomposition en eau et dioxygène.

Une solution commerciale d'eau oxygénée ne doit pas être conservée trop longtemps, car elle se décompose spontanément et perd ses propriétés. Sur le plan chimique, cette décomposition s'explique par la propriété d'ampholyte d'oxydoréduction de l'eau oxygénée : elle intervient dans les couples $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$.




L'objectif de cet exercice est de déterminer le titre d'une solution d'eau oxygénée afin de déterminer s'il est encore conforme à l'étiquette. On procède par manganimétrie, c'est-à-dire en dosant une solution diluée d'eau oxygénée par des ions permanganate MnO_4^- .

Données : potentiels standard à 298 K

$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,69 \text{ V} \quad E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,78 \text{ V} \quad E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$$

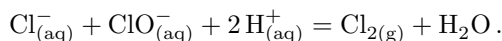
Volume molaire d'un gaz à température et pression ambiantes : $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 1 - Écrire la réaction de décomposition spontanée de l'eau oxygénée. Comment nomme-t-on une telle réaction ?
 - 2 - Écrire la réaction de titrage entre les ions permanganate et l'eau oxygénée. Justifier son caractère quantitatif. Proposer une méthode pouvant permettre de repérer l'équivalence.
- Partant d'une solution commerciale à 110 volumes, on prépare une solution S en diluant 20 fois (concentration c_S). Dans un bécher, on place $V_S = 1,0 \text{ mL}$ de solution S , 10 mL d'acide sulfurique concentré et 10 mL d'eau distillée. Le contenu du bécher est dosé par une solution de permanganate de potassium de concentration $c_0 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On mesure un volume équivalent $V_E = 8,0 \text{ mL}$.
- 3 - Quel est le rôle de l'acide sulfurique ? de l'eau distillée ? Modifient-ils le résultat du dosage ?
 - 4 - Décrire le protocole expérimental de dilution pour préparer 100 mL de solution S . Quel est l'intérêt de préparer un tel volume de solution pour n'en prélever que $V_S = 1 \text{ mL}$?
 - 5 - Déterminer la concentration c_S de la solution S .
 - 6 - En déduire la concentration molaire puis le titre de la solution commerciale. Est-elle encore conforme à l'étiquette ?

Exercice 2 : Dosage iodométrique de l'eau de Javelécrit PT B 2018 |  2 |  1 | 

- ▷ Titrage en deux étapes ;
- ▷ Oxydoréduction.

L'eau de Javel est un mélange équimolaire des ions chlorure Cl^- et hypochlorite ClO^- en milieu fortement basique. Elle est caractérisée par son degré chlorométrique D : c'est le volume de dichlore, exprimé en litre et mesuré à 0°C sous 1 bar, que donne l'acidification complète d'un litre d'eau de Javel suivant la réaction :



On souhaite vérifier le degré chlorométrique donné sur l'étiquette d'un berlingot d'eau de Javel par un dosage indirect des ions ClO^- .

Principe : On ajoute un excès d'ions iodure à un volume connu d'eau de Javel. Le diiode obtenu par réaction entre les ions hypochlorite ClO^- et iodure I^- est ensuite dosé par des ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ de concentration connue. La concentration d'ions hypochlorite s'en déduit.

Protocole : On part de la solution commerciale que l'on dilue dix fois. Soit S_0 la solution obtenue. On introduit, dans cet ordre, dans un erlenmeyer $V_0 = 10\text{ mL}$ de solution S_0 , $V_1 = 20\text{ mL}$ de la solution d'iodure de potassium de concentration $c_1 = 0,10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 2 mL de solution d'acide chlorhydrique à $5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On dose ensuite le diiode formé à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration $c_2 = 0,15\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ajoutant trois ou quatre gouttes d'empois d'amidon. On obtient un volume équivalent $V_E = 20\text{ mL}$.

Données : à 298 K et $\text{pH} = 0$,

$$E^\circ(\text{ClO}^-_{(\text{aq})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}) = 1,7\text{ V} \quad E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,1\text{ V} \quad E^\circ(\text{I}_{2(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}) = 0,5\text{ V}.$$

- 1 - Pourquoi l'ordre d'introduction des réactifs dans l'erlenmeyer est-il très important ?
- 2 - Écrire les deux demi-équations d'oxydoréduction des couples ClO^-/Cl^- et I_2/I^- . En déduire l'équation de la réaction ayant lieu dans le bécher avant le dosage. Justifier que cette réaction est quasi-totale.
- 3 - En déduire une relation entre la quantité de matière de diiode formée et les quantités de matière des réactifs.
- 4 - Écrire la réaction de dosage du diiode par les ions thiosulfate.
- 5 - Calculer la quantité de matière de diiode présent dans les 10 mL de la solution S_0 puis celle des ions hypochlorite ClO^- .
- 6 - En déduire la concentration d'ions hypochlorite présents dans la solution commerciale puis le degré chlorométrique de la solution d'eau de Javel. Comparer le résultat obtenu à la valeur de 36°Chl annoncée sur l'étiquette.