

Les dosages directs

DELAHI MOHAMED (1 bac SM)

I) . Principe d'un dosage

Animation N°1 et Vidéo N°1

1) Définition :

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

Nous avons besoin de ces dosages dans tout ce qui concerne les analyses, par exemple, analyse chimique du sang : Dosage du cholestérol, la concentration peut-être molaire (mol/L) ou massique (en g/L). Détection et dosage de produits dopants.

2) Plusieurs méthodes de dosage :

➤ On peut utiliser des méthodes non destructives :

Elles ne font pas intervenir de réactions chimiques. 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)..

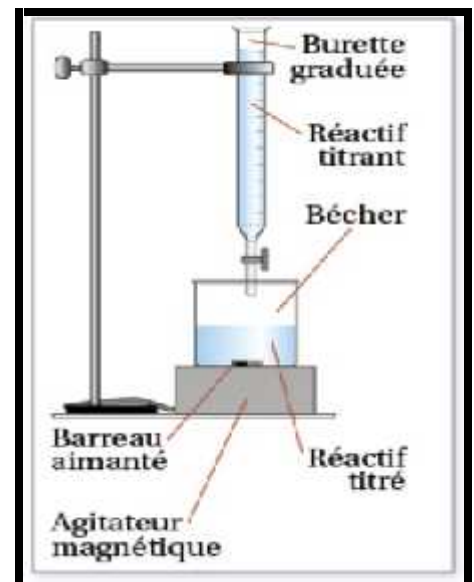
➤ Dosages destructifs ou directs :

On utilise alors une réaction chimique. Le réactif titré est l'espèce dont on veut déterminer la concentration, il est contenu dans la solution à doser.

On utilise une solution *titrante* contenant un réactif *titrant* choisi en fonction de l'espèce à doser.

Les solutions sont placées comme sur le schéma ci-contre : Le matériel nécessaire au dosage est :

- ✓ Un dispositif d'agitation magnétique.
- ✓ Un bécher.
- ✓ Une burette graduée.



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 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*.

➤ 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.

➤ **Jusqu'à quand faut-il verser la solution titrante ?**

On verse la solution titrante jusqu'à ce que le réactif titré soit totalement réagi. On atteint alors l'équivalence.

Au cours du dosage, les réactifs réagissent dans les proportions stœchiométriques. Avant l'équivalence, le réactif titrant est le réactif limitant (**à chaque fois que l'on en verse, il disparaît**).

A l'équivalence, les réactifs sont intégralement consommés.

Après l'équivalence, le réactif titrant est introduit en excès (**il n'y a plus de réactif titré donc plus de réaction**).

➤ **Que se passe-t-il au niveau de l'avancement de la réaction ?**

A chaque ajout de réactif titrant, l'avancement est maximal. *A l'équivalence, les deux réactifs sont totalement consommés est l'avancement prend la valeur x_{eq} .*

➤ **Repérage de l'équivalence :**

C'est le but de chaque dosage, repérer l'équivalence et noter le volume de solution titrante que nous avons introduit.

On peut effectuer ce repérage soit par :

- ✓ Un changement de couleur du milieu réactionnel (fréquent en oxydoréduction).
- ✓ Un changement de couleur d'un indicateur coloré. Il a été introduit préalablement au dosage dans la solution à titrer.
- ✓ Le tracé d'une courbe

II) Dosage acide base par mesure de la conductance.

Animation N°3 et N°4

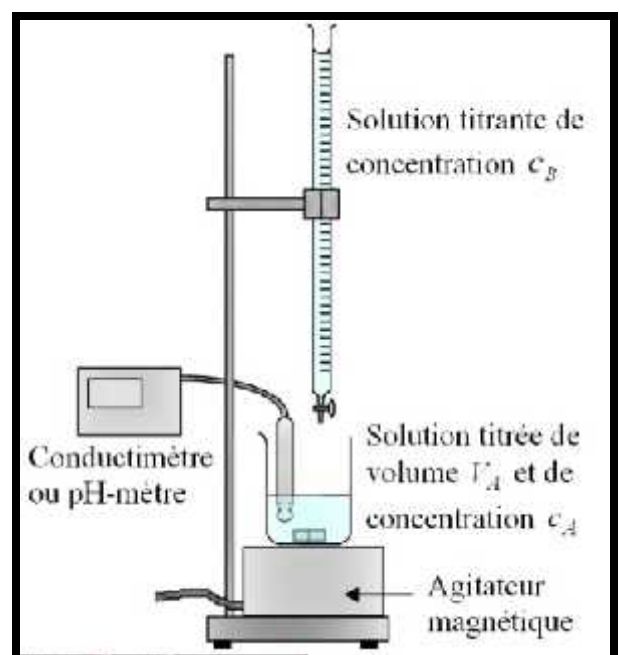
1) **But.**

Comprendre le principe d'un dosage acide base suivi par conductimétrie, introduire la notion d'équivalence pour vérifier la concentration d'une solution d'acide chlorhydrique.

2) **Protocole expérimental**

On mesure la conductivité σ d'une solution d'acide chlorhydrique à l'aide d'une cellule conductimétrique. On ajoute ensuite à la burette une solution d'hydroxyde de sodium. Pour chaque volume V ajouté, on mesure la conductivité σ de la solution obtenue afin de tracer le graphique $\sigma = f(V)$

3) **Exploitation et interprétation :**



A. Etude de la réaction de dosage.

Afin d'interpréter et d'exploiter le graphique précédent, il nous faut étudier la réaction chimique acido-basique puis faire un bilan de matière dans un tableau d'avancement.

1. Rappeler l'équation bilan de la réaction acido-basique.
2. Exprimer littéralement la quantité initiale d'acide chlorhydrique présente dans le bécher.
3. On appelle le point d'équivalence, le point du graphique précédent où les réactifs de la réaction de dosage ont été placés dans les proportions stœchiométriques. On note V_{eq} le volume de soude versé pour atteindre cette équivalence. Exprimer littéralement la quantité d'ions HO^- versé pour atteindre ce point.
4. Dresser un tableau d'avancement littéral correspondant à ce point d'équivalence.
5. En déduire une relation entre C , V_{eq} , c' et V_0 .



B. Exploitation du dosage.

On donne les conductivités des ions suivants :

| Ions | H_3O^+ | OH^- | Cl^- | Na^+ |
|-------------------------------------|----------|--------|--------|--------|
| } ($mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$) | 35 | 19,8 | 8 | 5 |

4) : Tableau d'avancement

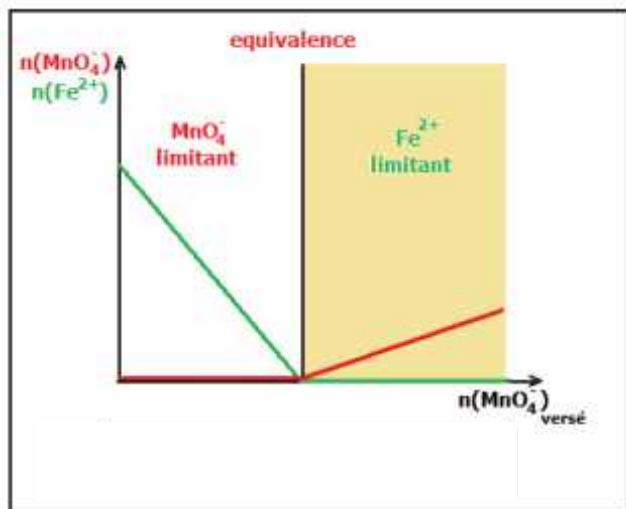
| $H_3O^+ + HO^- \longrightarrow 2 H_2O$ | | | Equation du dosage | |
|--|---------------------------------|--------------|-----------------------------|--|
| $n(H_3O^+)$ | $n(HO^-)$ | $n(H_2O)$ | avancement | Etat |
| $n_i = C_A \cdot V_A$ | $n_a = C_B \cdot V_B$ | Excès | 0 | initial |
| $C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_B \neq 0$ | $C_B \cdot V_B - x = 0$ | | $x = C_B \cdot V_B$ | Avant l'Equivalence $V_B < V_{eq}$ |
| $C_A \cdot V_A - C_B \cdot V_{eq} = 0$ | $C_B \cdot V_B - x_{eq} = 0$ | | $x_{eq} = C_B \cdot V_{eq}$ | A l'Equivalence $V_B = V_{eq}$ |
| 0 | $C_B \cdot V_B - x_{eq} \neq 0$ | | $x_{eq} = C_B \cdot V_{eq}$ | Après l'Equivalence $V_B > V_{eq}$ |

III) Dosage colorimétrique : dosage d'oxydoréduction.

1. Remplir la burette graduée avec la solution de permanganate de potassium acidifiée ($K^+ + MnO_4^-$). Purger et ajuster le niveau au zéro.
2. Prélever précisément 20,0 mL de solution de sulfate de fer II ($Fe^{2+} + SO_4^{2-}$) dans un bécher de 100 mL.
3. Introduire un barreau aimanté (appelé aussi turbulent) dans le bécher. Placer le bécher sur l'agitateur magnétique et démarrer l'agitation (pas trop rapide pour ne pas projeter).
4. Verser de la solution de permanganate de potassium dans le bécher, mL par mL, et noter les observations. Attention, on attend des observations détaillées : il peut y avoir plusieurs étapes ! Dans ce cas, on précisera pour quel volume V de solution de permanganate de potassium, on observe le changement...
5. Remplir à nouveau la burette graduée jusqu'au zéro. Refaire un essai en versant la solution de permanganate de potassium mL par mL, puis goutte à goutte 2 mL environ avant le volume du changement observé précédemment. Le but est de déterminer le volume pour lequel a lieu ce changement le plus précisément possible (à la goutte près).

Tableau d'avancement

| $MnO_4^- + 5 Fe^{2+} + 8 H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5 Fe^{3+} + 4 H_2O$ | | | | | | Equation du dosage | |
|--|---------------------------------|-------|----------|------------------|-------|--------------------|---------|
| Quantité de matière | | | | | | avancement | Etat |
| $n_i(MnO_4^-)$ | $n_i(Fe^{2+})$ | Excès | 0 | 0 | Excès | 0 | Initial |
| $n_i(MnO_4^-) - x_{eq}$ | $n_i(Fe^{2+}) - 5 \cdot x_{eq}$ | | x_{eq} | $5 \cdot x_{eq}$ | | x_{eq} | Final |



A l'Equivalence:

$$n_i(MnO_4^-) - x_{eq} = 0 \quad \text{و} \quad n_i(Fe^{2+}) - 5 \cdot x_{eq} = 0$$

Donc

$$n_i(MnO_4^-) = C_{Ox} \cdot V_{eq} \quad \text{و} \quad n_i(Fe^{2+}) = C_{Red} \cdot V_{Red}$$

$$\frac{C_{Red} \cdot V_{Red}}{5} = C_{Ox} \cdot V_{eq}$$

$$(V_{eq} = 19.4 \text{ mL})$$

$$C_{Red} = \frac{5 \cdot C_{Ox} \cdot V_{eq}}{V_{Red}} = \frac{5 \cdot 0,02 \cdot 19,4}{20} \text{ mol/L} = 0,097 \text{ mol/L}$$