

TP n°11 : Dosages colorimétriques acido-basiques et d'oxydoréduction

I Dosages d'oxydoréduction d'une solution d'eau oxygénée (Dosage 1)

Matériel disponible :

- une burette graduée
- un agitateur magnétique avec barreau aimanté
- 2 béchers de 100 mL
- une pipette jaugée de 10 mL et une propipette pour prélever acide et base
- une éprouvette graduée de 100 mL
- un ordinateur portable pour faire les calculs

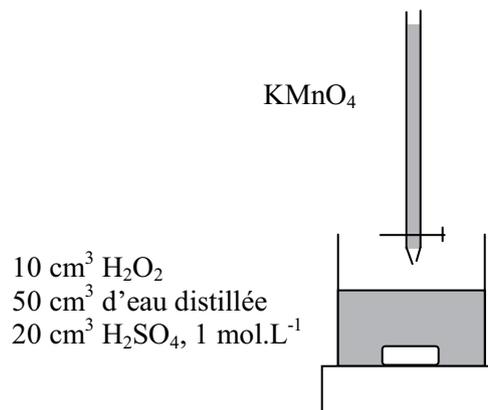
d'incertitude

- une solution de KMnO_4 à : $C_{\text{KMnO}_4} = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$
- une solution d'eau oxygénée à titrer : $C = ?$
- de l'acide sulfurique H_2SO_4 à 1 mol.L^{-1}
- de l'eau distillée
- du papier pH

On dispose d'une solution de permanganate de potassium ($\text{K}^+ + \text{MnO}_4^-$) à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. MnO_4^- est un oxydant puissant en milieu acide.

1) Principe :

On dose l'eau oxygénée H_2O_2 par du permanganate de potassium selon le schéma de principe ci-dessous. Le dosage est terminé lorsque MnO_4^- est en excès, c'est à dire lorsque la solution se colore en rose pâle.



2) Manipulation :

On fera une détermination "à la goutte près" du volume équivalent V_{eq} .

3) Résultats :

Déterminer la concentration C en mol.L^{-1} de la solution d'eau oxygénée. Calculer l'incertitude sur C en utilisant le fichier Capytale **65cb-2466063**.

II Dosage acido-basique d'une solution de soude carbonatée (Dosage 2)

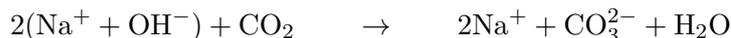
Matériel supplémentaire disponible :

- une solution de soude carbonatée ($C_s = ?$ en soude et $C_c = ?$ en carbonate de soude)
- une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à $C_a = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

On se propose de doser $V_0 = 10 \text{ mL}$ d'une solution de *soude carbonatée* au moyen d'une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) à $C_a = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

1) Principe :

Le dioxyde de carbone contenu dans l'air est soluble dans l'eau et il réagit partiellement avec la soude selon :

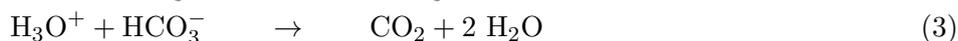
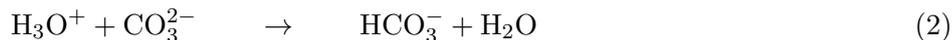


On dit que la soude se *carbonate* en présence du dioxyde de carbone de l'air. Comme la soude est en excès par rapport au dioxyde de carbone, on a un mélange de soude et de carbonate de sodium ($2 Na^+ + CO_3^{2-}$) dans la solution.

L'acide chlorhydrique agit sur la soude suivant la réaction totale¹ :



et sur le carbonate de sodium suivant les deux réactions qu'on admettra successives et totales :



2) Simulation :

On admet qu'on connaît déjà l'ordre de grandeur des concentrations de chacun des composés dans la solution :

- concentration en soude $C_s \simeq 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$;
- concentration en carbonate de sodium $C_c \simeq 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

Utiliser le logiciel **Dozzaqueux** pour réaliser une simulation du dosage^{2, 3}, avec une concentration de soude $C_s = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ et une concentration de carbonate de sodium $C_c = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

Justifier à l'aide de la courbe obtenue qu'on peut utiliser un ou des indicateurs colorés adaptés :

- pour doser simultanément les réactions (1) et (2) dans un premier temps⁴ ;
- pour doser simultanément les réactions (1), (2) et (3).

3) Manipulation :

Doser $V_0 = 10 \text{ mL}$ de solution de soude carbonatée avec un/des indicateurs colorés adaptés choisis dans la liste proposée en annexe. On appellera V_1 le volume d'acide à verser jusqu'au premier virage et V_2 jusqu'au second virage. On fera les deux dosages à la suite avec des déterminations "à la goutte près".

4) Résultats :

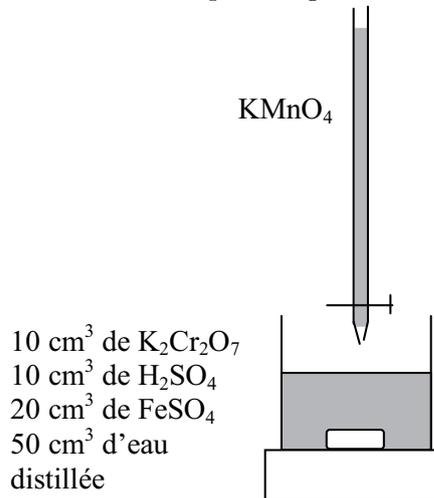
Donner les valeurs de C_s et C_c à partir des valeurs mesurées en utilisant les questions de préparation. Calculer leurs incertitudes en utilisant le fichier Capytale **65cb-2466063**.

1. On rappelle que HCl est un acide fort totalement dissocié dans l'eau.
 2. On n'ajoutera pas les ions Na^+ et Cl^- pour gagner en temps de calcul (aucune influence ici sur le résultat final), en cliquant sur "passer outre" lorsque le logiciel fait remarquer que la solution n'est pas électriquement neutre.
 3. Bien que ces valeurs ne soient pas strictement égales aux concentrations expérimentales, la simulation permet de prédire l'allure des courbes et la nécessité d'une éventuelle dilution.
 4. On constate en effet grâce à la simulation que (1) et (2) sont dosées simultanément bien que $\Delta pK_a > 3$.

III Dosage d'oxydoréduction par différence d'une solution de dichromate de potassium (Dosage 3 - Exercice - pas de manipulation)

1) Principe :

On traite une solution de dichromate de potassium ($2 K^+ + Cr_2O_7^{2-}$), de concentration C inconnue par une quantité connue et en excès d'une solution de sulfate de fer ($Fe^{2+} + SO_4^{2-}$) à $5,0 \cdot 10^{-2} mol.L^{-1}$. On dose ensuite l'excès d'ions Fe^{2+} par la solution de permanganate de potassium à $0,02 mol.L^{-1}$.



2) Manipulation (non réalisée ici) :

Mettre d'abord la solution à doser, puis H₂SO₄ à $1 mol.L^{-1}$; ajouter le sulfate ferreux à $5,0 \cdot 10^{-2} mol.L^{-1}$ et compléter avec 50 mL d'eau distillée.

La solution doit être vert-pâle (couleur des ions Fe^{2+} en solution aqueuse). Doser par KMnO₄ en ayant soin d'agiter sans cesse. Lorsque le dosage est terminé, une goutte en excès de KMnO₄ fait virer la teinte au rose-violet.

3) Résultat :

Déterminer la concentration C du dichromate de potassium.

IV Questions de préparation

IV.1 Dosage 1

1. Justifier que la réaction considérée est bien la réaction prépondérante.
2. Écrire les demi-équations électroniques relatives aux couples rédox $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ en milieu acide et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$. En déduire l'équation bilan de la réaction de MnO_4^- sur H_2O_2 . Cette réaction sera supposée totale et rapide.
3. Justifier l'ajout d'acide sulfurique (on pourra s'aider du diagramme E-pH du Manganèse fourni en annexe). Comment allez-vous prélever les 20 mL (pipette jaugée, éprouvette graduée ou bécher gradué) ? Que faudrait-il vérifier en fin de dosage afin de valider le protocole fourni ?
4. Pourquoi ajouter de l'eau distillée ? Comment allez-vous prélever les 50 mL ?
5. Exprimer la concentration C de la solution d'eau oxygénée en fonction de C_{KMnO_4} , $V_{\text{eq,KMnO}_4}$ et $V_{0,\text{H}_2\text{O}_2}$.

IV.2 Dosage 2

1. Faire un schéma du principe du dosage et justifier l'allure (nombre de sauts de pH et croissance/décroissance) de la courbe de dosage de la soude carbonatée par l'acide chlorhydrique fournie en annexe à la fin du TP.
2. Déterminer C_s et C_c en fonction de C_a , V_0 , V_{eq1} et V_{eq2} .

IV.3 Dosage 3

1. Justifier que la réaction considérée est bien la réaction prépondérante.
 2. Écrire les demi-équations électroniques relatives aux couples rédox $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ en milieu acide et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. En déduire l'équation bilan de la réaction de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sur Fe^{2+} . On supposera cette réaction totale et rapide. En déduire également la réaction de dosage de MnO_4^- sur Fe^{2+} . Calculer la valeur du K^0 de la réaction.
 3. Pourquoi les ions Fe^{2+} doivent-ils être en excès ? Pourquoi ne pas avoir dosé les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ uniquement par les ions Fe^{2+} par colorimétrie⁵ ou même directement par le permanganate de potassium ? Qu'en est-il pour un dosage potentiométrique ?
 4. De même que pour le dosage précédent, justifier l'ajout d'acide sulfurique et d'eau distillée.
 5. Comment prélever (pipette jaugée, éprouvette graduée ou bécher gradué) les quantités proposées dans le protocole ?
 6. Exprimer la concentration C de la solution de dichromate de potassium en fonction de C_{KMnO_4} , $V_{\text{eq,KMnO}_4}$, $V_{0,\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$, $V_{0,\text{Fe}^{2+}}$ et $C_{\text{Fe}^{2+}}$.
-
5. On précise pour cela la couleur des ions en solution aqueuse : Fe^{2+} = vert pâle, Fe^{3+} = rouille, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ = orange et Cr^{3+} = vert.

V Données

| indicateur | Couleur de la forme acide | Zone de virage | Couleur de la forme basique |
|-------------------------|---------------------------|----------------|-----------------------------|
| Méthyl violet | Jaune | 00,1 - 03,2 | Violet |
| Bleu de thymol | Rouge | 01,2 - 02,8 | Jaune |
| Diméthylorange | Rouge | 02,9 - 04,0 | Jaune |
| Bleu de bromophénol | Jaune | 03,0 - 04,6 | Violet |
| Hélianthine | Rouge | 03,1 - 04,4 | Jaune |
| Vert de bromocrésol | Jaune | 04,5 - 05,6 | Bleu |
| Bleu de bromothymol | Jaune | 04,5 - 05,6 | Bleu |
| Rouge de crésol | Jaune | 07,2 - 08,8 | Rouge |
| Bleu de thymol | Jaune | 08,0 - 09,6 | Bleu |
| Phénolphtaléine | Incolore | 08,0 - 10,0 | Rouge |
| Jaune d'alizarine | Jaune | 10,0 - 12,0 | Rouge |
| Tropéoline O | Jaune | 11,0 - 13,0 | Rouge orangé |
| Acide trinitrobenzoïque | Incolore | 12,0 - 13,5 | Orange |

Potentels standards :

$$E^0(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 0 \text{ V}; E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V};$$

$$E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0.695 \text{ V}; E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V};$$

$$E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.38 \text{ V}; E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}.$$

| Nom Formule brute | Masse molaire (g·mol ⁻¹) | Sécurité |
|--|--------------------------------------|---|
| Solution d'acide sulfurique 1,0 mol.L ⁻¹ H ₂ SO ₄ Solution d'acide chlorhydrique 0.1 mol.L ⁻¹ HCl | 98,08 |  |
| Solution de soude 0.1 mol.L ⁻¹ Na _(aq) ⁺ , OH _(aq) ⁻ | | |

pKa à 25°C : $pK_a(\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-) = 6,4$ et $pK_a(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,3$

Mesures et incertitudes

Incertitude de type B

| Type d'erreur | Incertitude associée |
|--|---|
| Cas d'une lecture simple sur une règle graduée | $u_B = \frac{d/2}{\sqrt{3}} = \frac{d}{\sqrt{12}}$ d : plus petite graduation de la règle |
| Cas d'une double lecture sur une règle graduée (exemple d'une longueur obtenue par différence de deux longueurs) | $u_B = \sqrt{2} \frac{d/2}{\sqrt{3}}$ d : plus petite graduation de la règle |
| Cas d'une mesure obtenue à l'aide d'un instrument dont la tolérance est donnée par le constructeur (cas d'un teslamètre, d'une pipette jaugée, d'une fiole jaugée, ...) | $u_B = \frac{t}{\sqrt{3}}$ t : tolérance de l'instrument de mesure |
| Cas d'une burette graduée | $u_B = \sqrt{\left(\frac{t}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\sqrt{2} \left(\frac{d/2}{\sqrt{3}}\right)\right)^2}$ t : tolérance de la burette d : plus petite graduation |

Fioles jaugées (classe A)

| | | | | | | | |
|----------------------|-------|-------|------|------|------|------|------|
| V_{20} (mL) | 25 | 50 | 100 | 200 | 250 | 500 | 1000 |
| ΔV_{et} (mL) | 0,060 | 0,060 | 0,10 | 0,15 | 0,15 | 0,25 | 0,40 |

Pipettes à deux traits (classe A)

| | | | | | | | | |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| V_{20} (mL) | 2 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 50 | 100 |
| ΔV_{et} (mL) | 0,010 | 0,015 | 0,020 | 0,020 | 0,030 | 0,030 | 0,050 | 0,080 |

Burette

| Capacité nominale (mL) | Tolérance (mL) | |
|------------------------|----------------|----------|
| | Classe A | Classe B |
| 1 | ±0,008 | ±0,015 |
| 2 | ±0,010 | ±0,020 |
| 5 | ±0,015 | ±0,030 |
| 10 | ±0,020 | ±0,040 |
| 20 | ±0,030 | ±0,060 |

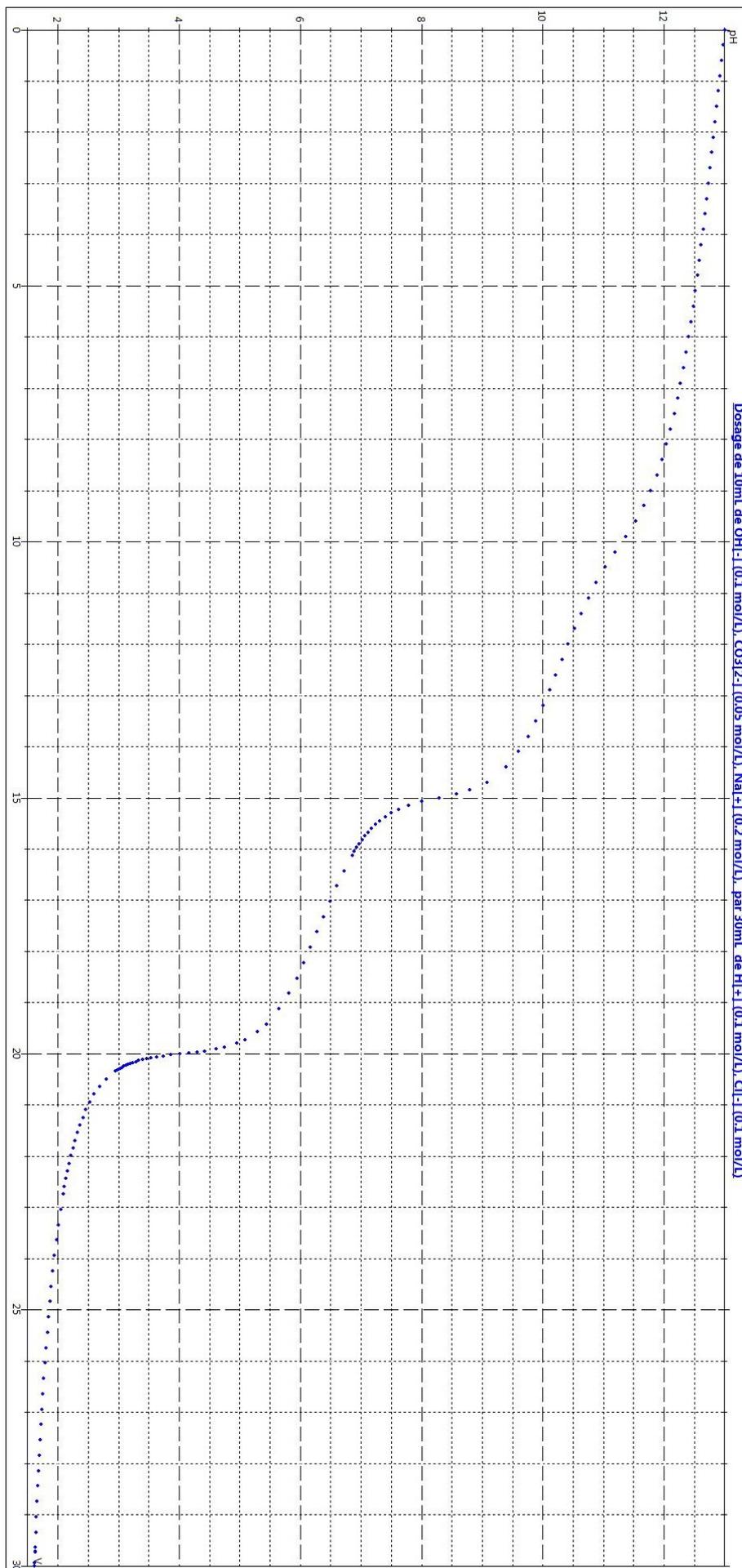


Diagramme EpH du Manganèse (concentration de tracé : $c(\text{Mn}) = 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

