

**TP de chimie n°1 : 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

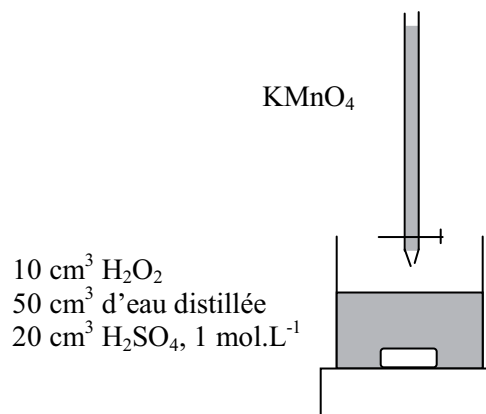
d'incertitude

- 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**.

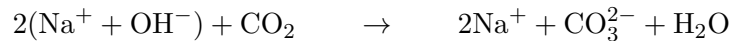
II Dosage acido-basique d'une solution de soude carbonatée (Dosage 2)

Matériel supplémentaire disponible :

- une solution de soude carbonatée à titrer ($C_s =$? en soude et $C_c =$? en carbonate de soude)
- une solution d'acide chlorhydrique HCl à $C_a = 0.10 \text{ mol.L}^{-1}$.

1) Introduction :

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 ($2 \text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$) dans la solution.

On se propose de doser $V_0 = 10 \text{ mL}$ d'une solution de *soude carbonatée* au moyen d'une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) à $C_a = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

2) Simulation :

On admet qu'on connaît déjà la valeur approchée (à 20% près) des concentrations de chacun des composés présents dans la solution de soude carbonatée :

- 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^{1, 2}, avec une concentration de soude $C_s = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ et une concentration de carbonate de sodium $C_c = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

3) Manipulation :

Doser $V_0 = 10 \text{ mL}$ de solution de soude carbonatée avec un/des indicateurs colorés présents sur la paillasse centrale, en vous aidant de la liste proposée en annexe. On appellera $V_{1,eq}$ le volume d'acide à verser jusqu'au premier virage et $V_{2,eq}$ jusqu'au second virage. On fera les deux dosages à la suite, c'est à dire à dire avec une seule descente de burette pour les deux dosages, 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**.

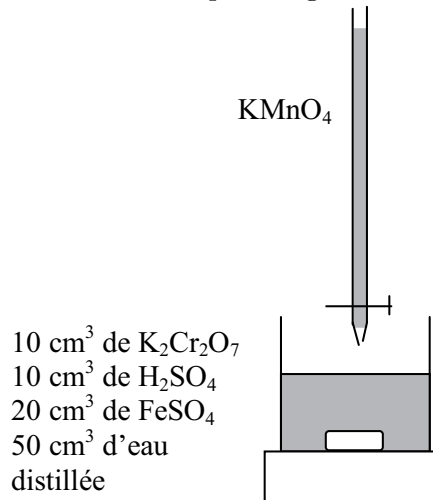
1. On n'ajoutera pas les ions Na^+ et Cl^- pour gagner en temps de calcul (aucune influence ici sur le résultat final), en cliquant sur "passer outre" lorsque le logiciel fait remarquer que la solution n'est pas électriquement neutre.

2. 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.

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. À l'aide d'une échelle des potentiels standards E^0 , 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. Comment faut-il prélever les 10 mL d'eau oxygénée H_2O_2 (pipette jaugée, éprouvette graduée ou bécher gradué)? Et les 50 mL d'eau?
4. Justifier l'ajout d'acide sulfurique (on pourra s'aider du diagramme E-pH du Manganèse fourni en annexe). Comment faut-il prélever les 20 mL? Que faudrait-il vérifier en fin de dosage afin de valider le protocole fourni?
5. Pourquoi ajouter de l'eau distillée? Comment allez-vous prélever les 50 mL?
6. 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 (espèces présentes dans le bécher et dans la burette).
2. Expliquer ce que signifie l'assertion " HCl est un acide fort".
3. Tracer une échelle des pK_a en faisant figurer les couples en présence (cf valeurs des pK_a en fin d'énoncé). Souligner les espèces présentes et entourer l'acide le plus fort et la base la plus forte qui vont réagir lors de la réaction prépondérante.
4. Combien de réactions acido-basiques vont-elles a priori se succéder lors de l'ajout d'acide chlorhydrique? Les écrire et donner leur constante d'équilibre. À combien de sauts de pH pourrait-on s'attendre lors du dosage?
5. Une simulation numérique réalisée avec une concentration de soude $C_s = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ et une concentration de carbonate de sodium $C_c = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (on prend ces valeurs car on admet qu'on sait par ailleurs que la soude carbonatée à doser comporte des concentrations proches de ces valeurs) permet de constater la courbe de dosage de la soude carbonatée par l'acide chlorhydrique ne fait apparaître que deux sauts de pH marqués (cf courbe fournie en annexe à la fin de l'énoncé de TP qui sera reproduite pendant la séance de TP). Commenter la décroissance globale du pH . Quelle hypothèse peut-on faire quant aux réactions dosées simultanément?
6. Exprimer C_s et C_c en fonction de C_a , V_0 , V_{eq1} et V_{eq2} et vérifier la cohérence de l'hypothèse précédente et des expressions obtenues avec la simulation de dosage.

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+} .
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 colorimétrie³ 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.

3. 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.

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} , $V_{eq, KMnO_4}$, $V_{0, Cr_2O_7^{2-}}$, $V_{0, Fe^{2+}}$ et $C_{Fe^{2+}}$.

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

Potentiers standards :

$$E^0(H_2O/H_2) = 0 \text{ V}; E^0(O_2/H_2O) = 1.23 \text{ V};$$

$$E^0(O_2/H_2O_2) = 0.695 \text{ V}; E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1.51 \text{ V};$$

$$E^0(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = 1.38 \text{ V}; E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77 \text{ V}.$$

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 : $pKa (H_2CO_3 / HCO_3^-) = 6,4$ et $pKa (HCO_3^- / CO_3^{2-}) = 10,3$
 ↳ ou H₂O, CO₂

Mesures et incertitudes

Incertitude de type B

Type d'erreur	Incertitude associée
Cas d'une lecture simple sur une règle graduée	$u_B = \frac{d/2}{\sqrt{3}} = \frac{d}{\sqrt{12}}$ <i>d</i> : 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)	$u_B = \sqrt{2} \frac{d/2}{\sqrt{3}}$ <i>d</i> : 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, ...)	$u_B = \frac{t}{\sqrt{3}}$ <i>t</i> : tolérance de l'instrument de mesure
Cas d'une burette graduée	$u_B = \sqrt{\left(\frac{t}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\sqrt{2} \left(\frac{d/2}{\sqrt{3}}\right)\right)^2}$ <i>t</i> : tolérance de la burette <i>d</i> : 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

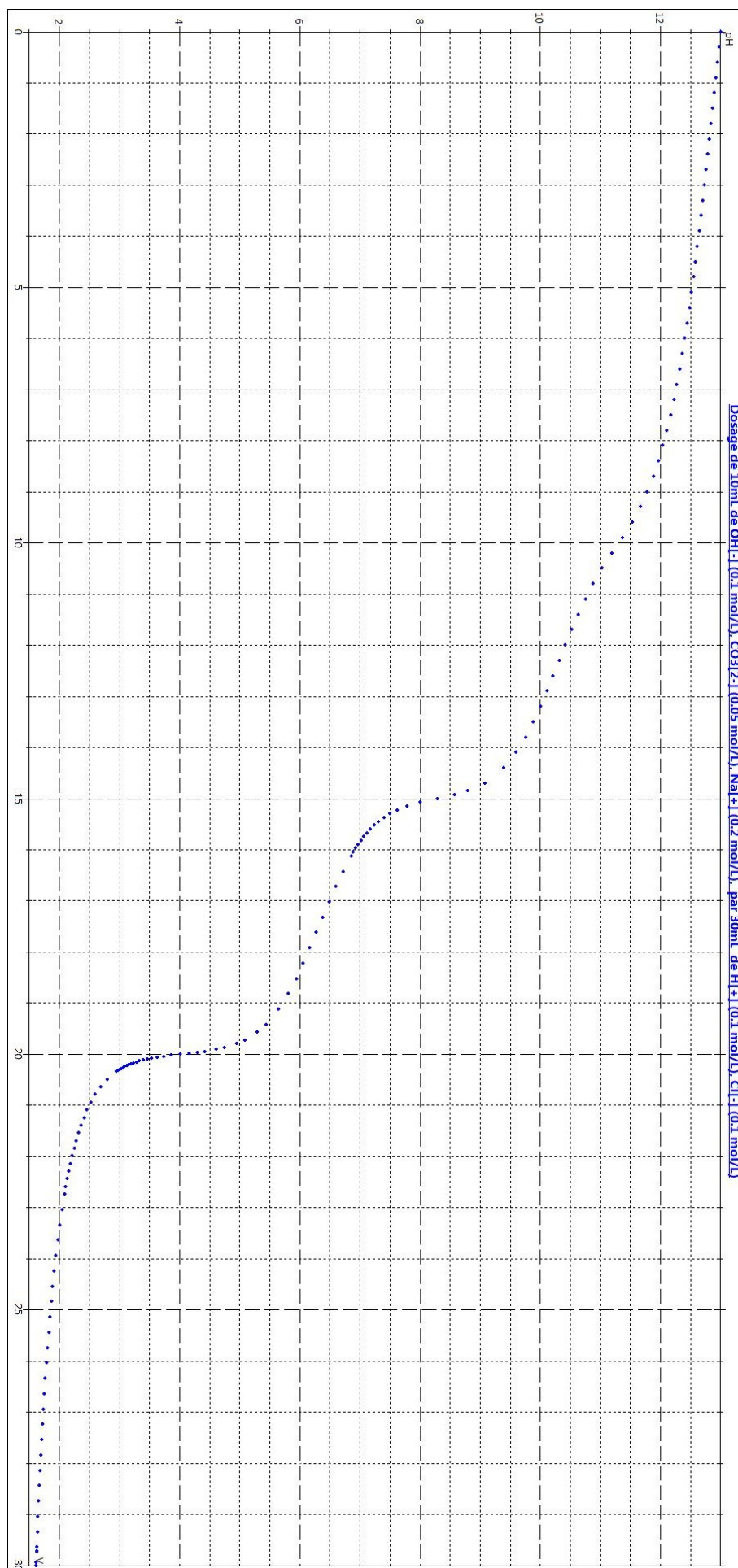


Diagramme EpH du Manganèse (concentration de tracé : $c(\text{Mn}) = 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

