

TP n°13 : Dosages colorimétriques acido-basiques et d'oxydoréduction

I Dosage d'une solution de soude carbonatée (Dosage 1)

I.1 Principe

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



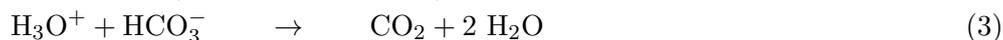
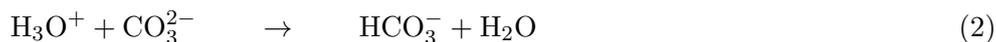
On dit que la soude se *carbonate* en présence du dioxyde de carbone de l'air. Comme la soude est en excès par rapport au dioxyde de carbone, on a un mélange de soude et de carbonate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$) dans la solution.

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 $C_a = 0,10\text{ mol.L}^{-1}$.

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



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



I.2 Simulation

Utiliser le logiciel **Dozzaqueux** pour réaliser une simulation du dosage¹, avec une concentration de soude $C_s \simeq 0,1\text{ mol.l}^{-1}$ et une concentration de carbonate de sodium $C_c \simeq 0,05\text{ mol.L}^{-1}$.

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 temps² ;
- pour doser simultanément les réactions (1), (2) et (3).

I.3 Manipulations

- 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".

I.4 Résultats

- Justifier le mode opératoire.
- Exprimer les concentrations inconnues de soude C_s et de carbonate de sodium C_c en fonction de C_a , V_0 , V_1 et V_2 .
- Calculer les valeurs de C_s et C_c à partir des valeurs mesurées et aller inscrire la valeur de C_s et C_c au tableau et réaliser une incertitude de type A sur ces grandeurs en utilisant les résultats de la classe.

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.

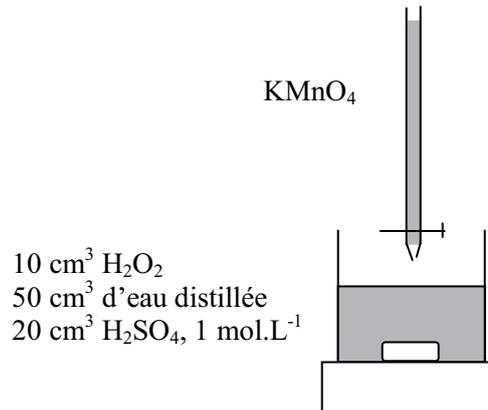
2. On constate en effet que (1) et (2) sont dosées simultanément bien que $\Delta pK_a > 3$.

II Dosages d'oxydoréduction

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

II.1 Dosage d'une solution d'eau oxygénée (Dosage 2)

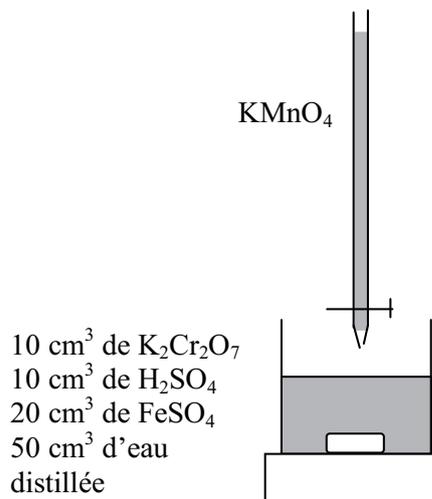
- Principe : On dose l'eau oxygénée H_2O_2 par du permanganate de potassium selon le schéma de principe ci-dessous. Le dosage est terminé lorsque MnO_4^- est en excès, c'est à dire lorsque la solution se colore en rose pâle.



- Manipulation : On fera une détermination "à la goutte près". Déterminer la concentration C en mol.L^{-1} de la solution d'eau oxygénée.

II.2 Dosage par différence d'une solution de dichromate de potassium (Dosage 3 - Exercice - pas de manipulation)

- 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 $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On dose ensuite l'excès d'ions Fe^{2+} par la solution de permanganate de potassium à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.



- Manipulation : Mettre d'abord la solution à doser, puis H_2SO_4 à 1 mol.L^{-1} ; ajouter le sulfate ferreux à $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et compléter avec 50 mL d'eau distillée.

La solution doit être vert-pâle (couleur des ions Fe^{2+} en solution aqueuse). Doser par $KMnO_4$ en ayant soin d'agiter sans cesse. Lorsque le dosage est terminé, une goutte en excès de $KMnO_4$ fait virer la teinte au rose-violet.

Déterminer la concentration C du dichromate de potassium.

III Questions de préparation

III.1 Dosage 1

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} .

III.2 Dosage 2

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_{eq, KMnO_4} et $V_{0, \text{H}_2\text{O}_2}$.

III.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.
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} , $V_{0, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$, $V_{0, \text{Fe}^{2+}}$ et $C_{\text{Fe}^{2+}}$.

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.

IV 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

Potentiels 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

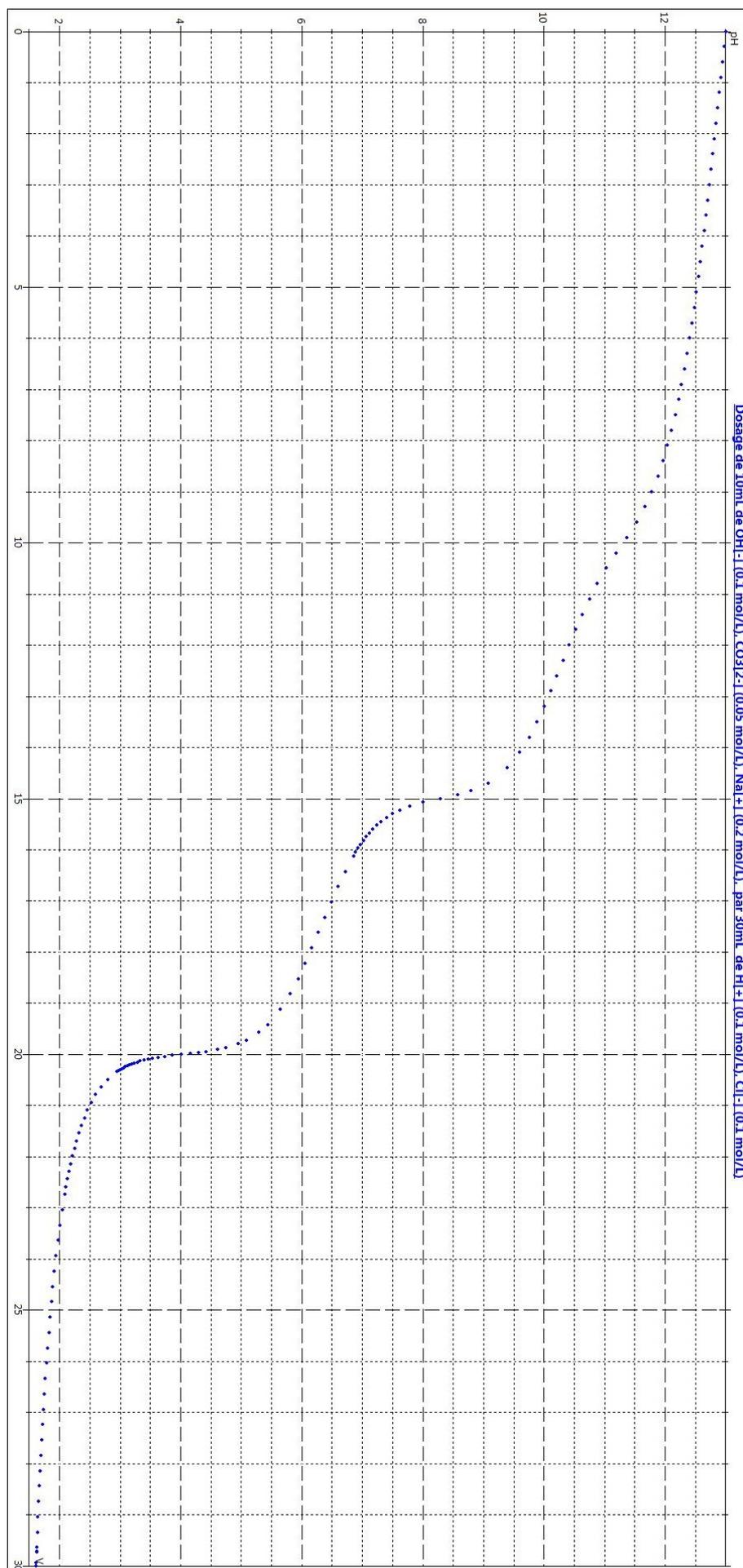


Diagramme EpH du Manganèse (concentration de tracé : $c(\text{Mn}) = 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

