



TD 8 – Dosages

Ce qu'il faut savoir et savoir faire

- Nombre d'oxydation.
- Titrages directs, indirects. Équivalence. Titrages simples, successifs, simultanés.
- Méthodes expérimentales de suivi d'un titrage : pH-métrie, conductimétrie, indicateurs colorés de fin de titrage.
- Exploiter une courbe de titrage pour déterminer la concentration en espèce titrée.
- Utiliser un logiciel de simulation pour déterminer des courbes de distribution et confronter la courbe de titrage simulée à la courbe expérimentale.
- Distinguer l'équivalence et le repérage du virage d'un indicateur coloré de fin de titrage.
- Identifier et exploiter la réaction support du titrage.
- Proposer ou justifier le protocole d'un titrage à l'aide de données fournies ou à rechercher.
- Mettre en œuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage direct ou indirect. Choisir et utiliser un indicateur coloré de fin de titrage.

Exercice 1 : Dosage d'une soude carbonatée

★★★

- ✓ Dosage acido-basique
- ✓ Dosage direct

Le dioxyde de carbone gazeux est partiellement soluble dans l'eau, sa forme solvatée étant le diacide faible $H_2CO_{3(aq)}$.

- 1) Donner les deux couples acide-base générés à partir du diacide faible $H_2CO_{3(aq)}$.
- 2) Écrire les équilibres correspondant à la réaction de la forme acide avec l'eau.

On dose une solution aqueuse contenant de l'hydroxyde de sodium (Na^+, OH^-) et du carbonate de sodium ($2 Na^+, CO_3^{2-}$) par une solution d'acide chlorhydrique à $C_a = 0.1 \text{ mol. L}^{-1}$. Le dosage est effectué en présence de phénolphtaléine et d'hélianthine.

La phénolphtaléine vire du rose à l'incolore quand (A) et (B) sont terminées. L'hélianthine vire du jaune au rose quand (A), (B) et (C) sont terminées.

On utilise un volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ de solution de soude carbonatée.

Le virage de la phénolphtaléine est obtenu après avoir versé $V_1 = 12.8 \text{ mL}$ de solution titrante.

Le virage de l'hélianthine est obtenu après avoir versé $V_2 = 17.1 \text{ mL}$ de solution titrante.

- 3) Écrire les trois réactions prépondérantes au cours de l'ajout de la solution acide. On les appellera respectivement (A), (B) et (C).
- 4) Faire un schéma du montage. Quel instrument de verrerie faut-il utiliser pour minimiser l'incertitude sur le volume V_0 de la solution à titrer ? Quel instrument de verrerie faut-il utiliser pour mesurer V_1 et V_2 ?
- 5) Soient x la concentration d'hydroxyde de sodium et y la concentration de carbonate de sodium dans la solution à doser. Exprimer x et y en fonction de C_a , V_0 , V_1 et V_2 et calculer leur valeur.

La courbe du dosage pH métrique est donnée en annexe, on y a superposé les concentrations des espèces OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3 et H_3O^+ .

6) Identifier chaque courbe.

7) Déterminer les pK_a des deux couples acide-base générés à partir du diacide faible H_2CO_3 .

La soude se carbonate quand du CO_2 provenant de l'air se dissout en réagissant avec les ions OH^- selon la réaction totale $2 OH^- + CO_2 \rightarrow CO_3^{2-} + 2 H_2O$.

8) A l'aide d'un tableau d'avancement décrivant la formation de la solution dosée, déterminer la concentration initiale de la soude en fonction de x et y . Faire l'application numérique.

Exercice 2 : Dosage d'une eau de Dakin

★★★

- ✓ Dosage rédox
- ✓ Dosage indirect

L'eau de Dakin est un antiseptique vendu en pharmacie dont le nom provient du chimiste britannique Dakin. L'eau de Dakin est composée d'eau de javel à 1,5 degré chlorométrique et d'une petite quantité de permanganate de potassium ; cette dernière donne la couleur rosée à la solution et la stabilise car elle peut vieillir et perdre ses principes actifs sous l'effet de la lumière. Cette eau de Dakin, qui n'est autre qu'une eau de javel très diluée, sert pour le lavage des plaies mais aussi des instruments médicaux. On souhaite vérifier la teneur en chlore actif d'une eau de Dakin, condition nécessaire à son efficacité.

Définition de la teneur en chlore actif : masse en gramme de dichlore Cl_2 formé lorsqu'on verse un excès d'acide chlorhydrique dans 100 mL de la solution.

Protocole expérimental :

1^{ère} étape : dilution de la solution mère au 1/5.

La solution commerciale S_{com} d'eau de Dakin pharmaceutique, indiquant 0,5 g de chlore actif est diluée 5 fois. On obtient la solution S_1 .

2^{ème} étape : réduction des ions hypochlorite $ClO^-_{(aq)}$.

Dans un erlenmeyer, on introduit dans cet ordre, $V_1 = 20,0 mL$ de solution S_1 , $V_2 = 10 mL$ d'une solution d'iodure de potassium ($K^+_{(aq)} + I^-_{(aq)}$) de concentration molaire $0,10 mol.L^{-1}$ et 2 à 3 mL de solution d'acide chlorhydrique concentrée à $0,5 mol.L^{-1}$. Les ions iodure $I^-_{(aq)}$ sont introduits en excès. Une couleur brune caractéristique du diiode $I_{2(aq)}$ est observée.

3^{ème} étape : dosage du diiode formé.

Le diiode $I_{2(aq)}$ formé est dosé ensuite par une solution de thiosulfate de sodium ($2 Na^+_{(aq)} + S_2O_3^{2-}_{(aq)}$) de concentration molaire $C_3 = 1,0.10^{-1} mol.L^{-1}$.

L'équivalence est détectée en présence d'empois d'amidon pour un volume versé $V_3 = 5,5 mL$.

1) A l'aide des données, écrire la réaction entre les ions iodure et les ions hypochlorite. Calculer sa constante d'équilibre. Conclure.

Dosages

- 2) A l'aide des données, écrire l'équation de réaction de dosage entre le diiode $I_{2(aq)}$ et les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$. Calculer sa constante d'équilibre. Conclure.
- 3) Déterminer la quantité de matière de $I_{2(aq)}$ formé à la fin de la 2^{ème} étape.
- 4) En déduire la quantité de matière d'ions hypochlorite présents dans la solution S_1 , puis la concentration C_{com} de la solution commerciale en ions ClO^- .
- 5) La teneur en chlore actif de l'eau de Dakin s'obtient en déterminant la masse de dichlore obtenue par la réaction suivante considérée comme totale : $ClO^-_{(aq)} + 2 H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} = Cl_{2(aq)} + H_2O$
 - a) Quelle quantité de matière en $Cl_{2(aq)}$ obtient-on par réaction de 100 mL de la solution commerciale avec une solution acide en excès ?
 - b) En déduire la teneur en chlore actif de la solution commerciale d'eau de Dakin.
 - c) Conclure quant à la composition de l'eau de Dakin fournie par le fabriquant.

Données à 298 K :

$M(Cl) = 35.5 \text{ g/mol}$

$E^\circ(ClO^-_{(aq)} / Cl^-_{(aq)}) = 1.70 \text{ V}, E^\circ(I_{2(aq)} / I^-_{(aq)}) = 0.62 \text{ V}, E^\circ(S_4O_6^{2-}_{(aq)} / S_2O_3^{2-}_{(aq)}) = 0.09 \text{ V}$

Exercice 3 : Dosage d'un vin

★★★

- ✓ Dosage rédox
- ✓ Dosage en retour

- 1) On étudie l'action du dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ sur Fe^{2+} . Ecrire l'équation bilan de la réaction. Etablir l'expression de la constante de la réaction en fonction des potentiels standard de chacun des deux couples. Calculer sa valeur et conclure.
- 2) On étudie maintenant l'action du dichromate sur l'éthanol CH_3CH_2OH à $pH < 4$. A l'aide des données :
 - a) Préciser sur un diagramme les domaines de prédominance de CH_3COOH et CH_3COO^- en fonction du pH . En déduire le produit de l'oxydation de l'éthanol par le dichromate.
 - b) Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction.
 - c) Calculer sa constante et conclure.

Dosage de l'éthanol dans le vin

Le vin comporte un grand nombre de constituants, dont des alcools. Le principal alcool contenu dans le vin est l'éthanol. On dispose des solutions suivantes :

- Une solution de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7^{2-}$ de concentration $C_1 = 0,117 \text{ mol. L}^{-1}$
- Une solution d'ions Fe^{2+} de concentration $C_2 = 0,684 \text{ mol. L}^{-1}$

On réalise les opérations suivantes :

- On prélève 100 mL de vin. On extrait de cette prise d'essai tout l'alcool qu'elle contient. On obtient ainsi une solution S_0 de 100mL également, contenant la totalité de l'alcool. On dilue 10 fois cette solution. La solution obtenue est appelée solvant test, noté S_T .
- On mélange : 20mL de la solution de dichromate ; 10mL de la solution S_T de concentration C_T en alcool ; 20mL d'acide sulfurique à 36 mol. L^{-1}
- On laisse en contact 30min. On obtient la solution S_1 .
- On dose la solution S_1 par la solution d'ions Fe^{2+} . L'équivalence est obtenue pour un volume $V_{eq} = 10,2 \text{ mL}$.

- 3) Lors de la dilution, quel est le matériel utilisé ?
- 4) Expliquer le principe du dosage de l'éthanol ainsi réalisé en précisant les réactions mises en jeu.
- 5) Calculer la quantité en mol d'ions dichromate restant dans la solution S_1 .
- 6) En déduire la quantité d'alcool en mol initialement introduit dans la solution S_1 . En déduire la concentration C_T de la solution S_T en alcool, puis celle de la solution S_0 . Quelle est la concentration en alcool du vin ?
- 7) On définit le degré alcoolique comme le nombre de millilitre d'alcool liquide contenus dans 100 mL de vin, les volumes étant mesurés à 20°C. Donner le degré alcoolique du vin dosé.

Données à 298 K :

$$M(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 46 \text{ g/mol}$$

$$\text{Densité de l'éthanol : } d = 0.79$$

$$pK_a(\text{CH}_3\text{COOH} \text{ et } \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4.8$$

$$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})/\text{Cr}^{3+}(\text{aq})) = 1.33 \text{ V}, E^\circ(\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})) = 0.62 \text{ V}, E^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{aq})) = 0.037 \text{ V}$$

Exercice 4 : Dosage de l'eau par la méthode de Winckler

★★★

- ✓ Dosage rédox
- ✓ Dosage indirect
- ✓ Diagramme $E - \text{pH}$

La présence de dioxygène dissous dans l'eau est indispensable à la vie aquatique. De nombreuses méthodes existent pour en réaliser le dosage, la plus précise étant la méthode de Winkler, qui est considérée comme la référence universelle.

Diagramme potentiel-pH du manganèse.

Le dosage de Winkler s'appuie sur plusieurs transformations d'espèces contenant du manganèse. Pour les comprendre au mieux, commençons par étudier le diagramme potentiel pH du manganèse, représenté figure 3 avec celui de l'eau. Les espèces considérées sont $\text{Mn}(s)$, $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Mn}^{3+}(\text{aq})$, $\text{Mn}(\text{OH})_2(s)$ et $\text{Mn}(\text{OH})_3(s)$. Les conventions de tracé sont les suivantes :

- La concentration totale des espèces dissoutes contenant du manganèse vaut exactement $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- Sur une frontière, seules les deux formes du couple sont prises en compte ;
- Dans le cas d'espèces en solution, elles sont présentes en même concentration.

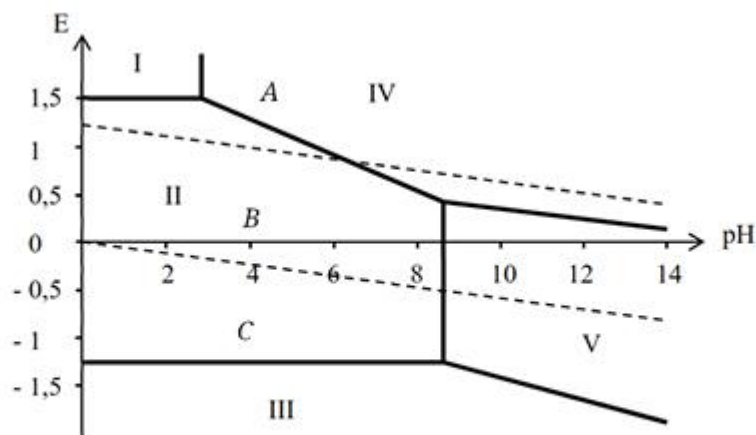


Figure 3 – Diagramme potentiel-pH. Trait épais, chiffres romains : diagramme simplifié du manganèse. Trait pointillé, lettres majuscules : diagramme de l'eau.

- 1) Identifier les espèces auxquelles correspondent les domaines indiqués I à V (espèces contenant du manganèse) et A à C (couples de l'eau). En déduire la stabilité des espèces du manganèse en présence de dioxygène dissous.
- 2) On s'intéresse aux hydroxydes de la forme $Mn(OH)_{q(s)}$, q entier. Exprimer le pH limite de précipitation de l'hydroxyde en fonction de son pK_s et de q . Vérifier la cohérence entre le diagramme et les valeurs tabulées : $pK_s (Mn(OH)_{2(s)}) = 12,5$ et $pK_s (Mn(OH)_{3(s)}) = 35,3$.
- 3) Déterminer la pente de la frontière séparant les domaines II et IV.

On procède au dosage selon le protocole suivant.

Protocole de dosage.

On prélève un échantillon d'eau d'une mare dont on souhaite déterminer le taux de dioxygène. Le protocole de dosage est décrit ci-dessous.

1. Dans un erlenmeyer de 250 mL, verser environ 200 mL d'eau à analyser. Dissoudre environ 2 g de chlorure de manganèse $MnCl_{2(s)}$ et quelques cristaux de soude $NaOH(s)$. Remplir à ras bord avec l'eau à analyser, boucher rapidement sans emprisonner d'air et agiter pendant 30 minutes. Observation expérimentale : formation immédiate d'un précipité blanc, puis apparition progressive d'un solide brun dans l'erlenmeyer.
2. Ouvrir l'erlenmeyer et ajouter goutte à goutte et sous agitation une solution d'acide sulfurique concentrée pour ramener le pH jusqu'à une valeur de l'ordre 1.

Observation expérimentale : disparition totale du solide brun, la solution prend une teinte jaune-orangée

3. Ajouter environ 3 g d'iodure de potassium $KI_{(s)}$, qui se dissout totalement.

Observation expérimentale : la coloration jaune-orangée disparaît au profit d'une coloration brune caractéristique du diiode I_2 .

4. Titrer un volume $V_0 = 25 \text{ mL}$ de la solution contenue dans l'erlenmeyer par une solution de thiosulfate de sodium ($S_2O_3^{2-} + 2 Na^+$) de concentration $C = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ en utilisant de l'empois d'amidon comme indicateur coloré révélant la présence de diiode. Observation expérimentale : le changement de teinte de la solution a lieu pour $V_{\text{éq}} = 12,2 \text{ mL}$.

Dosages

- 4) Identifier les différentes espèces contenant du manganèse intervenant dans les étapes 1 et 2 : précipité blanc, solide brun, espèce responsable de la coloration jaune-orangée. Quel est le rôle des cristaux de soude ajoutés dans l'étape 1 ? Justifier les réponses en s'appuyant sur le diagramme potentiel-pH étudié précédemment.
- 5) Écrire les réactions modélisant les quatre étapes du protocole. Outre les couples du manganèse et l'eau, ces réactions font intervenir les couples $I_{2(aq)} / I^-_{(aq)}$ et $S_4O_6^{2-}_{(aq)} / S_2O_3^{2-}_{(aq)}$. On admet qu'elles peuvent toutes être considérées totales dans les conditions de l'expérience.
- 6) Le chlorure de manganèse dans l'étape 1 et l'iodure de potassium dans l'étape 3 sont apportés en excès. Pourquoi est-ce indispensable à la réalisation du dosage ?
- 7) Pourquoi faut-il boucher l'erlenmeyer lors de l'étape 1 ? Les mêmes précautions doivent-elles être prises dans les étapes suivantes ?

Analysons enfin la qualité de l'eau dosée.

- 8) Déterminer la concentration molaire C_{O_2} du dioxygène dissous dans l'eau dosée.

La teneur en dioxygène est considérée satisfaisante si elle dépasse $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Que dire de la mare d'où le prélèvement est issu ?

On donne $M(O) = 16 \text{ g/mol}$.