

Dosages

I) GENERALITES

1) But

- Doser ou titrer une espèce chimique en solution consiste à déterminer la concentration molaire de cette espèce en solution.
- Cela revient aussi à déterminer la quantité de matière de cette espèce présente dans un volume donné de cette solution.

2) Réaction de dosage

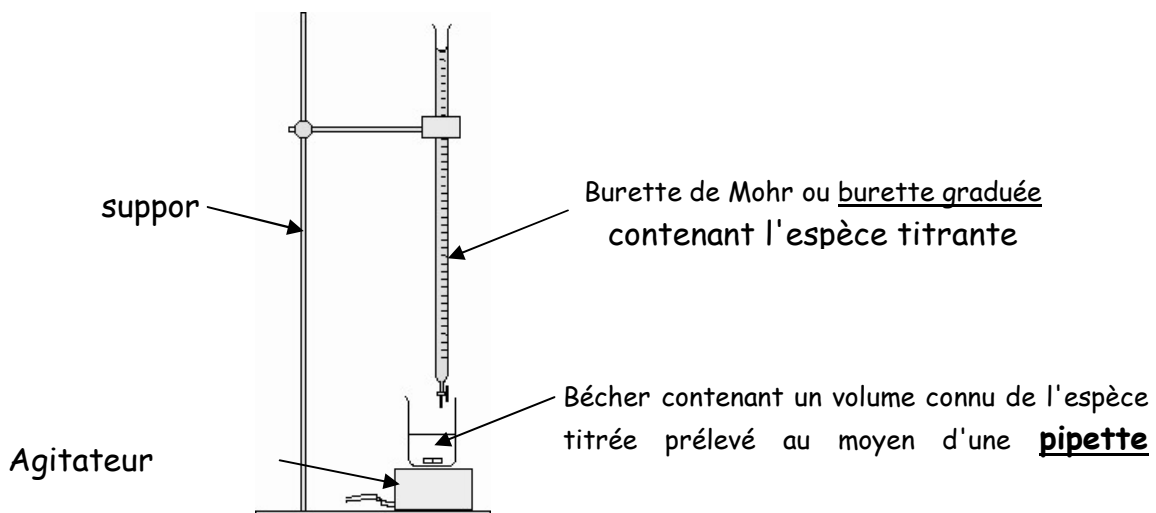
Ce type de dosage repose sur l'existence d'une réaction chimique entre :

- l'espèce chimique dont on veut déterminer la concentration, appelée **solution à titrer** (ex: $\text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq}}$)
- une autre espèce chimique dont on connaît la concentration, appelée **solution titrante** (ex: OH^-_{aq}).

La réaction entre le réactif titré et le réactif titrant est appelée réaction de dosage. Elle doit satisfaire à 3 exigences, elle doit être : totale, unique et rapide.

- *univoque (non parasitée par une autre réaction ayant les mêmes réactifs mais des produits différents).*
- *totale (disparition d'au moins l'un des réactifs mis en présence).*
- *rapide (parvenir à son terme instantanément ou dans un délai très bref).*

3) Dispositif



4) Equivalence

a) Définition:

L'équivalence est atteinte lorsque les réactifs ont été introduits dans les conditions stoechiométriques c'est-à-dire qu'il ne reste donc plus de réactif.

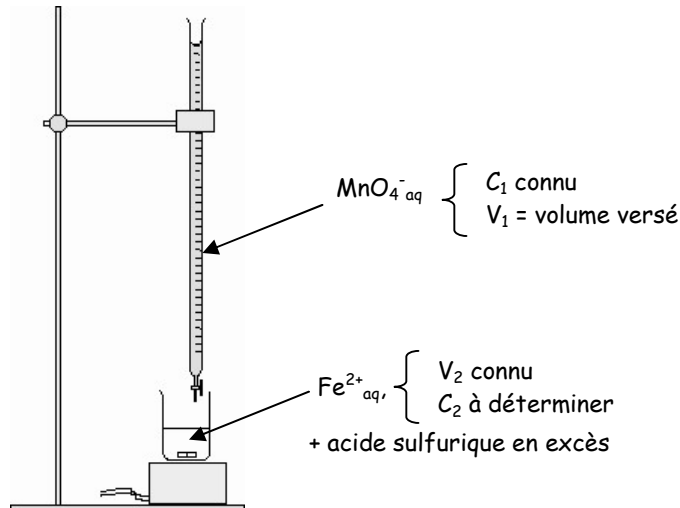
b) Comment repérer l'équivalence?

- Dans certains dosages, l'équivalence peut-être repérée par un changement de teinte (ex: dosage de $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ par $\text{MnO}_4^-_{\text{aq}}$)
- Lors d'un dosage conductimétrique, on mesure la conductance de la solution au fur et à mesure de l'addition du réactif titrant. A l'équivalence, la conductance varie "brusquement".

Dosages

II) EXEMPLE DE DOSAGE COLORIMETRIQUE: DOSAGE DES IONS Fe^{2+}_{aq} PAR $MnO_4^{-}_{aq}$

1) Dispositif



2) Tableau d'avancement de la réaction de dosage

	$MnO_4^{-}_{aq}$	+ $5 Fe^{2+}_{aq}$	+ $8 H^{+}_{aq}$	\rightarrow	Mn^{2+}_{aq}	+ $5 Fe^{3+}_{aq}$	+ $4 H_2O$
Etat initial $x_i = 0$	$n_0(MnO_4^{-})$	$n_0(Fe^{2+})$	excès		0	0	excès
Etats intermédiaires $x_i < x < x_{max}$	$n_0(MnO_4^{-}) - x$	$n_0(Fe^{2+}) - 5x$	excès		x	5x	excès
Etat final $x = x_{max}$	$n_0(MnO_4^{-}) - x_{max}$	$n_0(Fe^{2+}) - 5x_{max}$	excès		x_{max}	$5x_{max}$	excès

avec $n_0(MnO_4^{-}) = C_1 V_{versé} = C_1 V_1$
 $n_0(Fe^{2+}) = C_2 V_2$

3) Notion d'équivalence

Suivant la valeur de V_1 , le volume de $MnO_4^{-}_{aq}$ versé, on distingue 3 situations différentes:

a) Avant l'équivalence : les ions $MnO_4^{-}_{aq}$ constituent le réactif limitant

- dans l'état final, tous les ions $MnO_4^{-}_{aq}$ ont été consommés donc:
 $n_f(MnO_4^{-}) = 0 = n_0(MnO_4^{-}) - x_{max}$ donc $x_{max} = n_0(MnO_4^{-})$
- et il reste des ions Fe^{2+} :
 $n_f(Fe^{2+}) = n_0(Fe^{2+}) - 5x_{max} = n_0(Fe^{2+}) - 5 \cdot n_0(MnO_4^{-}) > 0$
 on est donc avant l'équivalence si $n_0(Fe^{2+}) > 5 \cdot n_0(MnO_4^{-})$

b) A l'équivalence:

L'espèce titrante et l'espèce titrée ont complètement réagis.

C'est une situation particulière, qui permet de déterminer la concentration de l'espèce titrée. Appelons $V_{eq} = V_1$ le volume de permanganate versé dans le bécher à l'équivalence :

Dans l'état final, on peut donc écrire:

Dosages

$$\begin{array}{lll}
 n_f(\text{MnO}_4^-) \equiv 0 & n_0(\text{MnO}_4^-) - x_{\max} \equiv 0 & x_{\max} = n_0(\text{MnO}_4^-) \\
 n_f(\text{Fe}^{2+}) = 0 \rightarrow & n_0(\text{Fe}^{2+}) - 5x_{\max} \equiv 0 & n_0(\text{Fe}^{2+}) = 5x_{\max} = 5.n_0(\text{MnO}_4^-)
 \end{array}$$

On en déduit donc la concentration cherchée:

$$n_0(\text{Fe}^{2+}) = 5n_0(\text{MnO}_4^-) \Rightarrow C_2V_2 = 5 \times C_1V_{\text{eq}} \text{ et } C_2 = 5 \times \frac{C_1V_{\text{eq}}}{V_2}$$

c) Après l'équivalence : les ions $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ constituent le réactif limitant

- dans l'état final, tous les ions $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ ont été consommés:

$$n_f(\text{Fe}^{2+}) = 0 = n_0(\text{Fe}^{2+}) - 5x_{\max} \text{ donc } x_{\max} = \frac{n_0(\text{Fe}^{2+})}{5}$$

- et il reste des ions MnO_4^- :

$$n_f(\text{MnO}_4^-) = n_0(\text{MnO}_4^-) - \frac{n_0(\text{Fe}^{2+})}{5} > 0$$

on est donc après l'équivalence si $n_0(\text{Fe}^{2+}) < 5.n_0(\text{MnO}_4^-)$

4) Repérage de l'équivalence:

Le repérage de l'équivalence se fait grâce au changement de couleur de la solution contenue dans le bécher.

- Avant l'équivalence: la solution titrante disparaît totalement et sa couleur (violet) disparaît donc aussi. La couleur de la solution dans le bécher est donc incolore.
- L'équivalence est donc repérée, à une goutte près, par l'apparition de la teinte violette persistante de la solution titrante.
- Après l'équivalence: La solution titrée a complètement réagi. La solution titrante que l'on rajoute ne réagit pas. La solution dans le bécher devient donc violette.

III) EXEMPLE DE DOSAGE CONDUCTIMETRIQUE: DOSAGE DES IONS H_3O^+ PAR LES IONS HO^-

1) Dispositif:

Le dispositif est identique au précédent : les ions H_3O^+ (V_2 connu et C_2 inconnue) sont dans le bécher et les ions HO^- (C_1 connue et $V_1 =$ volume versé) sont dans la burette. Une cellule conductimétrique trempant dans le bécher permet de relever la conductance de la solution lors des différents ajouts d'ions HO^- .

2) Tableau d'avancement de la réaction de dosage:

	H_3O^+	+	HO^-	\rightarrow	$2 \text{H}_2\text{O}$
Etat initial (mol) $x_i = 0$	$n_0(\text{H}_3\text{O}^+) = C_1V_1$		$n_0(\text{HO}^-) = C_2V_2$		excès
Etats intermédiaires $x_i < x < x_{\max}$	$n_0(\text{H}_3\text{O}^+) - x$		$n_0(\text{HO}^-) - x$		excès
Etat final $x = x_{\max}$	$n_0(\text{H}_3\text{O}^+) - x_{\max}$		$n_0(\text{HO}^-) - x_{\max}$		excès

3) Equivalence

L'équivalence est atteinte lorsque les deux réactifs titré et titrant ont été totalement consommés, c'est-à-dire lorsqu'ils sont tous les deux réactifs limitants.

A l'équivalence:

$$\left. \begin{array}{l}
 n_f(\text{HO}^-) = n_0(\text{HO}^-) - x_{\max} = 0 \text{ donc } x_{\max} = n_0(\text{HO}^-) \\
 n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = n_0(\text{H}_3\text{O}^+) - x_{\max} = 0 \text{ donc } x_{\max} = n_0(\text{H}_3\text{O}^+)
 \end{array} \right\} \text{ donc } n_0(\text{H}_3\text{O}^+) = n_0(\text{HO}^-)$$

Dosages

On en déduit qu'à l'équivalence:

$$C_2 V_2 = C_1 V_{eq}$$
$$C_2 = \frac{C_1 V_{eq}}{V_2}$$

4) Comment repérer l'équivalence ?

La relation établie précédemment n'a d'intérêt que si l'on sait déterminer V_{eq} . Une étude de la conductance du mélange permet de comprendre la méthode de repérage de l'équivalence:

▪ Avant l'équivalence:

Le réactif limitant est HO^- , il disparaît totalement ainsi qu'une quantité de matière d'ion H_3O^+ identique. Dans le même temps les ions H_3O^+ sont remplacés par les ions Na^+ apportés par la solution d'hydroxyde de sodium. Or la conductivité σ , et donc la conductance G , de la solution diminue car la conductivité molaire ionique des ions Na^+ est très inférieure à la conductivité molaire ionique des ions oxonium qu'ils remplacent.

$G=f(V_2)$ est une fonction affine (= droite) décroissante dans la mesure où l'on peut négliger la dilution.

$$\lambda(H_3O^+) = 35,0 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda(Na^+) = 5,0 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

▪ Après l'équivalence:

Le réactif limitant est H_3O^+ . Il a totalement disparu et a été remplacé par des ions sodium Na^+ . On apporte alors de plus en plus d'ions HO^- et d'ions Na^+ . La conductivité σ , et donc la conductance G , de la solution augmente.

$G = f(V_2)$ est une fonction affine croissante dans la mesure où l'on peut négliger la dilution.

▪ A l'équivalence:

La conductance est minimale (voir le graphe de principe ci-contre).

