

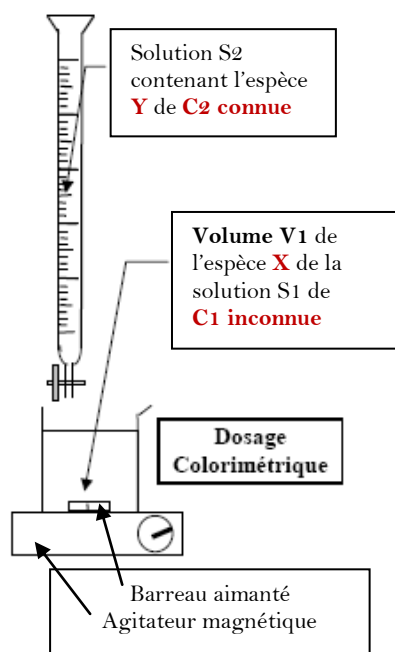
**Cours****« Dosages / Titrages colorimétriques »****Les compétences à acquérir...**

- Titration avec suivi colorimétrique.
- Réaction d'oxydo-réduction support du titrage ; changement de réactif limitant au cours du titrage.
- Définition et repérage de l'équivalence.
- Relier qualitativement l'évolution des quantités de matière de réactifs et de produits à l'état final au volume de solution titrante ajoutée.
- Relier l'équivalence au changement de réactif limitant et à l'introduction des réactifs en proportions stoechiométriques.
- Établir la relation entre les quantités de matière de réactifs introduites pour atteindre l'équivalence.
- Expliquer ou prévoir le changement de couleur observé à l'équivalence d'un titrage mettant en jeu une espèce colorée.

Réaliser un titrage direct avec repérage colorimétrique de l'équivalence pour déterminer la quantité de matière d'une espèce dans un échantillon.

**Dosage par colorimétrie :****1- Le principe :**

Titration ou dosage d'une espèce chimique X en solution, c'est déterminer sa quantité de matière ou sa concentration à l'aide d'une réaction chimique.

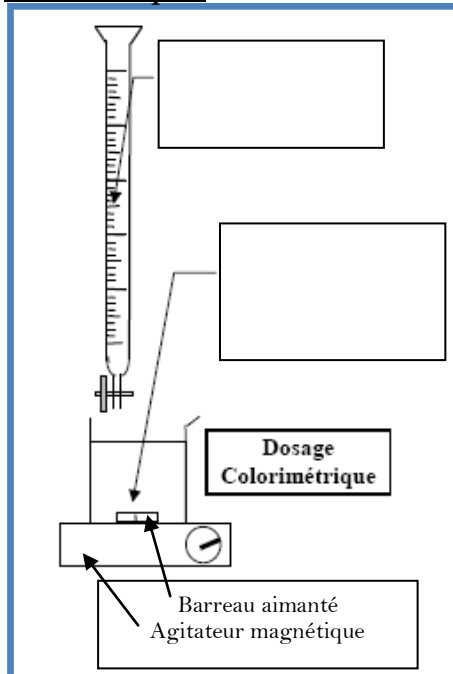


- Dans ce chapitre, nous utiliserons les réactions d'oxydoréduction.
- Un volume  $V_1$  de l'espèce chimique X en solution  $S_1$ , dont on cherche la concentration  $C_1$ , est introduit dans un bécher : **solution à titrer**
- Une autre espèce chimique Y en solution  $S_2$ , réagissant avec cette dernière et dont on connaît sa concentration  $C_2$ , est introduite dans une burette graduée : **solution titrante**.
- La solution  $S_2$  est versée délicatement, la réaction entre les 2 espèces a lieu et la quantité de l'espèce X à doser **diminue**.
- A la goutte près, on repère le volume  $V_{eq}$  de  $S_2$  versé pour que toute la quantité X de  $S_1$  réagisse :  $n^f(X) = 0 \text{ mol}$
- Ce volume  $V_{eq}$  est repéré par un changement de couleur dans le bécher : c'est **l'équivalence**.
- A partir de ce volume à l'équivalence et avec le tableau d'avancement de la réaction, il est possible de calculer la quantité de l'espèce X et de calculer sa concentration.

**2- Définition de l'équivalence :****A l'équivalence**

- les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques.
- Les quantités des réactifs dans le bécher sont nulles  $n^f(X) = 0 \text{ mol}$  et  $n^f(Y) = 0 \text{ mol}$
- la quantité de Y a été versée en quantité suffisante pour consommer toute la quantité de X présente dès le départ dans le bécher.

### 3- Un exemple :



On réalise le dosage des ions  $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$  d'une solution  $S_1$  par une solution  $S_2$  acidifiée de permanganate de potassium ( $\text{K}^{+}_{(aq)} + \text{MnO}_4^{-}_{(aq)}$ ) de concentration  $C_2 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Les couples mis en jeu sont : ( $\text{Fe}^{3+}_{(aq)} / \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ ) et ( $\text{MnO}_4^{-}_{(aq)} / \text{Mn}^{2+}_{(aq)}$ ) en milieu acide ; les colorations des ions  $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$  et  $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$ , en solution sont peu intenses pour de telles concentrations, l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^{-}_{(aq)}$ , en solution, a une intense coloration violette et l'ion manganèse  $\text{Mn}^{2+}_{(aq)}$  est incolore .

Complétez le schéma ci-contre

#### Protocole

- Préparer avec soin un volume  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  de la solution de fer II dans le bécher puis ajouter environ 20mL d'eau.
- Effectuer le dosage et noter le volume à l'équivalence

$$V_{\text{eq}} = 14,8 \text{ mL}$$

#### Questions préliminaires

Q1 : L'ajout d'eau dans le bécher modifie-t-il la quantité d'ions fer II à doser ? .....

#### Q2- Complétez le tableau ci-dessous

	Nom	Couples Oxydant / réducteur	Demi- Equations électroniques d'oxydo-réduction	
l'oxydant	$\text{MnO}_4^{-}$	$\text{MnO}_4^{-} / \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^{-} + 5 e^{-} + 8\text{H}^{+} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	
le réducteur	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e^{-}$	$\times 5$
Equation bilan de la réaction :			$5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^{-} + 8\text{H}^{+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	

#### Q3- Etude des couleurs des réactifs et des produits en solution :

Réécrire l'équation  $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^{-} + 8\text{H}^{+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$   
 Couleurs des espèces Incolore Violette Incolore Incolore  
 en solution :

**Avant l'équivalence**, quelle est la couleur du mélange réactionnel dans le bécher ? **Incolore**  
 le réactif en excès est l'ion **fer II**, la solution est **Incolore**

**Après l'équivalence**, quelle est la couleur du mélange réactionnel dans le bécher ? .....  
 le réactif en excès est l'ion **permanganate  $\text{O}_4^{-}$** , la solution est .....

**L'équivalence** est observée lorsque la solution dans le bécher passe .....

Q4- Vous vous êtes arrêté de verser à l'équivalence donc la fin de la réaction correspond à un état à l'équivalence : donc l'avancement final  $x_f = x_{\text{max}} = x_{\text{eq}}$ . Compléter le tableau d'avancement.

Equation chimique		$5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^{-} + 8\text{H}^{+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$					
Etat initial	$x = 0$	$n^i(\text{Fe}^{2+})$	$n^i(\text{MnO}_4^{-})$		0	0	
Etat intermédiaire	$x$	$n^i(\text{Fe}^{2+}) = n^i(\text{Fe}^{2+}) - 5x$	$n^i(\text{MnO}_4^{-}) = n^i(\text{MnO}_4^{-}) - x$	Excès	$n^f(\text{Mn}^{2+}) = x$	$n^f(\text{Fe}^{3+}) = 5x$	Excès
Etat final	$x_f = x_{\text{eq}}$	$n^f(\text{Fe}^{2+}) = n^i(\text{Fe}^{2+}) - 5x_{\text{eq}}$	$n^f(\text{MnO}_4^{-}) = n^i(\text{MnO}_4^{-}) - x_{\text{eq}}$		$n^f(\text{I}_2) = x_{\text{eq}}$	$n^f(\text{Fe}^{3+}) = 5x_{\text{eq}}$	

#### Interprétation du résultat du dosage

Le volume de permanganate de potassium ( $K^+_{(aq)} + MnO_4^-_{(aq)}$ ) est  $V_{\text{éq}} = 14,8 \text{ mL}$

**A l'équivalence**, les réactifs ont été introduits dans **les proportions stœchiométriques**. C'est-à-dire que les quantités des réactifs dans le bécher sont  **nulles**   $n^i(Fe^{2+}) = 0 \text{ mol}$  et  $n^i(MnO_4^-) = 0 \text{ mol}$

On a donc

$$\text{et } \begin{cases} n^i(Fe^{2+}) - n^i(Fe^{2+}) - 5x_{\text{éq}} = 0 \text{ mol} \\ n^i(MnO_4^-) - n^i(MnO_4^-) - x_{\text{éq}} = 0 \text{ mol} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x_{\text{éq}} = n^i(Fe^{2+})/5 \\ x_{\text{éq}} = n^i(MnO_4^-) \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x_{\text{éq}} = n^i(Fe^{2+})/5 = n^i(MnO_4^-) \end{cases}$$

**A l'équivalence**, les quantités initiales des réactifs sont reliées par la relation :

$$\frac{n^i(Fe^{2+})}{5} = \frac{n^i(MnO_4^-)}{1} \text{ où } 5 \text{ et } 1 \text{ sont les coefficients stœchiométriques.}$$

$$\text{donc } n^i(Fe^{2+}) = 5 \times n^i(MnO_4^-)$$

$$\Leftrightarrow C_1 \times V_1 = 5 C_2 \times V_{\text{éq}}$$

$$\Leftrightarrow C_1 = 5 C_2 \times V_{\text{éq}} / V_1$$

$$\Leftrightarrow C_1 = 5 \times 2,00 \cdot 10^{-2} \times 14,8 \cdot 10^{-3} / 10 \cdot 10^{-3}$$

$$\Leftrightarrow C_1 = 0,148 \text{ mol/L}$$

### En résumé :

Lors d'un titrage / dosage colorimétrique d'une espèce chimique par une autre selon une réaction chimique de la forme :  $a A + b B \rightarrow c C + d D$

### L'équivalence est atteinte

- lorsque les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.
- lorsqu'il y a changement de réactif limitant \*
- lorsque les quantités des réactifs sont reliées par la relation

$$\frac{n^i(A)}{a} = \frac{n^i(B)}{b} \text{ où } a \text{ et } b \text{ sont les coefficients stœchiométriques.}$$

\* :

- **Avant l'équivalence**, le réactif en excès est l'ion **fer II** donc l'ion **permanganate  $MnO_4^-$**  est le réactif limitant
- **Après l'équivalence**, le réactif en excès est l'ion **permanganate  $O_4^-$** , donc l'ion **fer II** est le réactif limitant