

**Cours**

« Dosages / Titrages colorimétriques »

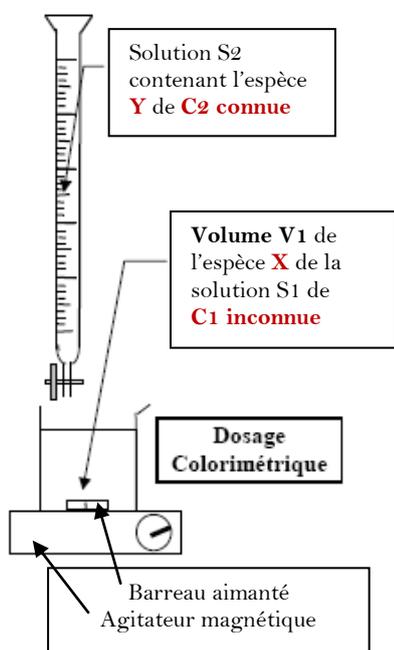
Les compétences à acquérir...

- 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.

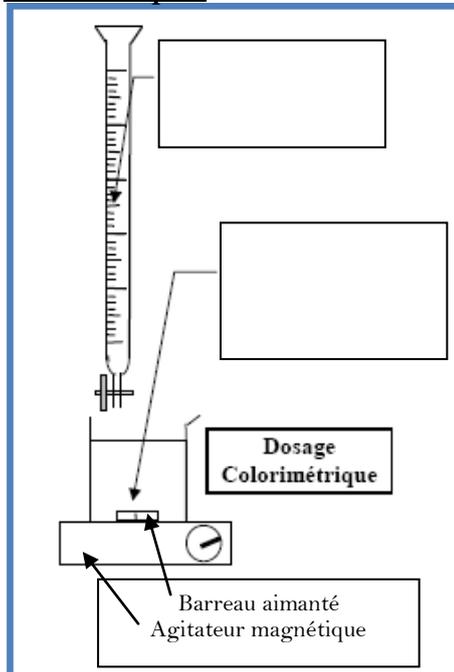


- Dans ce chapitre, nous utiliserons les réactions d'oxydoréduction.
- Un volume V_1 de l'espèce chimique X en solution S1, dont on cherche la concentration C_1 , est introduit dans un bécher : **solution à titrer**
- Une autre espèce chimique Y en solution S2, réagissant avec cette dernière et dont on connaît sa concentration C_2 , est introduite dans une burette graduée : **solution titrante**.
- La solution S2 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 S2 versé pour que toute la quantité X de S1 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 $Fe^{2+}_{(aq)}$ d'une solution S_1 par une solution S_2 acidifiée de permanganate de potassium ($K^{+}_{(aq)} + MnO_4^{-}_{(aq)}$) de concentration $C_2 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Les couples mis en jeu sont : ($Fe^{3+}_{(aq)}/Fe^{2+}_{(aq)}$) et ($MnO_4^{-}_{(aq)}/Mn^{2+}_{(aq)}$) en milieu acide ; les colorations des ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ et $Fe^{3+}_{(aq)}$, en solution sont peu intenses pour de telles concentrations, l'ion permanganate $MnO_4^{-}_{(aq)}$, en solution, a une intense coloration violette et l'ion manganèse $Mn^{2+}_{(aq)}$ 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	MnO_4^{-}	MnO_4^{-} / Mn^{2+}	$MnO_4^{-} + 5 e^{-} + 8H^{+} = Mn^{2+} + 4H_2O$	
le réducteur	Fe^{2+}	Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^{-}$	$\times 5$
Equation bilan de la réaction :			$5Fe^{2+} + MnO_4^{-} + 8H^{+} \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$	

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

Réécrire l'équation $5Fe^{2+} + MnO_4^{-} + 8H^{+} \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$
 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 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		$5Fe^{2+} + MnO_4^{-} + 8H^{+} \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$					
Etat initial	$x = 0$	$n^i(Fe^{2+})$	$n^i(MnO_4^{-})$	Excès	0	0	Excès
Etat intermédiaire	x	$n(Fe^{2+}) = n^i(Fe^{2+}) - 5x$	$n(MnO_4^{-}) = n^i(MnO_4^{-}) - x$		$n(Mn^{2+}) = x$	$n(Fe^{3+}) = 5x$	
Etat final	$x_f = x_{\text{eq}}$	$n^f(Fe^{2+}) = n^i(Fe^{2+}) - 5x_{\text{eq}}$	$n^f(MnO_4^{-}) = n^i(MnO_4^{-}) - x_{\text{eq}}$		$n^f(I_2) = x_{\text{eq}}$	$n^f(Fe^{3+}) = 5x_{\text{eq}}$	

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