



CH 6 DOSAGE PAR TITRAGE

(THÈME 1 : CONSTITUTION ET TRANSFORMATIONS DE LA MATIÈRE)

Activité 1 : Qu'est-ce qu'un dosage par titrage ?

1. Définitions

Un dosage permet de déterminer la quantité de matière ou la concentration d'une espèce chimique dissoute dans une solution.

Un dosage par titrage, ou titrage, est une technique de dosage mettant en jeu une réaction chimique totale et rapide.

La méthode de titrage la plus utilisée est la volumétrie ou titrage volumétrique.

Elle consiste à utiliser une solution de concentration connue (appelée espèce titrante) afin de neutraliser une espèce contenue dans la solution inconnue (appelée espèce titrée ou espèce à titrer).

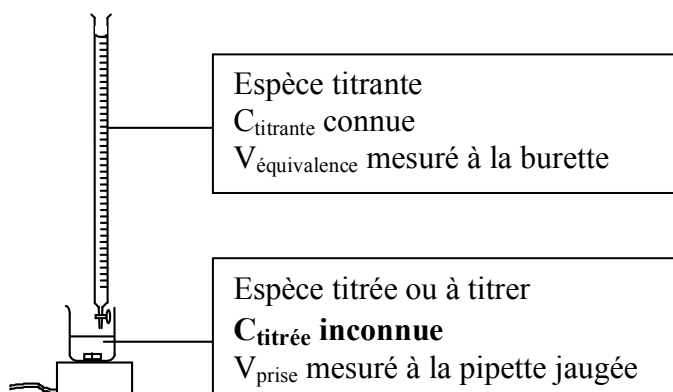
Un dosage par titrage est une méthode :

- mettant en jeu une réaction quantitative c'est-à-dire :
 - totale afin que les réactifs disparaissent complètement ;
 - rapide pour que l'état final de la réaction soit atteint instantanément ;
 - unique : non parasitée par une autre réaction ayant le même ou les mêmes réactifs mais des produits différents.
- consistant à faire réagir **un volume connu et précisément mesuré** de la solution contenant le réactif titré avec une autre espèce chimique, appelé le réactif titrant versé en quantité connue ;
- destructrice car la réaction consomme le réactif titré.

2. Type de dosage par titrage

Un dosage par titrage peut être suivi par conductimétrie, pH-métrie, colorimétrie, etc.

3. Montage utilisé



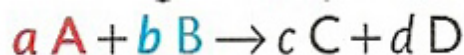
4. Équivalence : la stœchiométrie d'un titrage

L'équivalence du titrage est l'état final du système chimique pour lequel les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques c'est-à-dire lorsque l'on a versé suffisamment d'espèce titrante pour faire réagir totalement l'espèce chimique à titrer (ou espèce titrée).

Elle peut être repérée par un changement de couleur, appelé virage, dans le cas d'un titrage colorimétrique.

La relation à l'équivalence est la relation mathématique entre la quantité de réactif titrant et la quantité de réactif titré au moment de l'équivalence. Elle permet de calculer la quantité de réactif titré cherchée.

Pour une équation de réaction de titrage de l'espèce A par l'espèce B telle que :

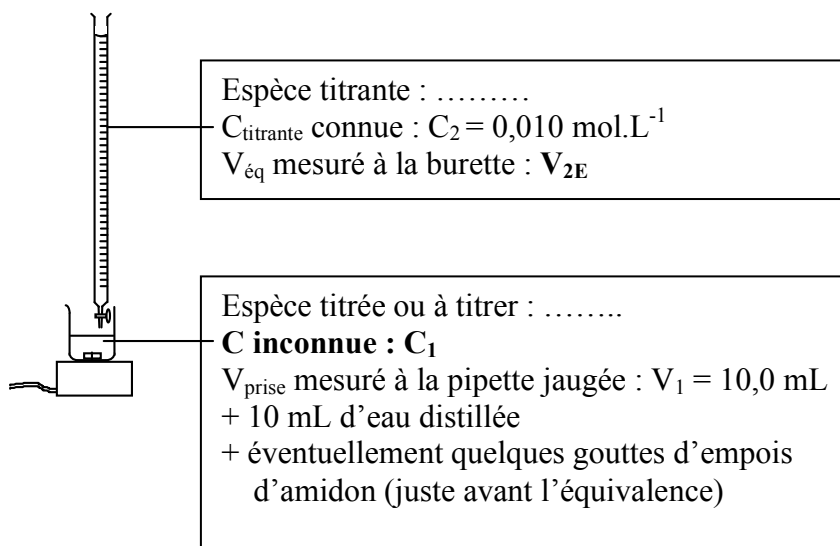


la relation à l'équivalence, est : $\frac{n_0(A)}{a} = \frac{n_E(B)}{b}$. Ainsi : $\frac{C_A \times V_A}{a} = \frac{C_B \times V_E}{b}$

5. Exemple de titrage colorimétrique

Titration d'une solution de diiode $I_{2(aq)}$ par une solution d'ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}(aq)$ en présence d'empois d'amidon.

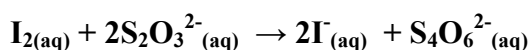
a. Schéma du montage à compléter



b. Equation de la réaction support du titrage

Lors du titrage, il y a une réaction d'oxydoréduction entre l'oxydant du couple $I_{2(aq)} / I_{(aq)}^-$ et le réducteur du couple $S_4O_6^{2-}(aq) / S_2O_3^{2-}(aq)$.

En utilisant la méthode vue précédemment (chapitre 2), montrer que la réaction support du titrage est :



.....
.....
.....
.....
.....

c. Repérage de l'équivalence du titrage

Les molécules $I_{2(aq)}$ donnent une coloration brune à une solution aqueuse de diiode.

Les ions $I_{(aq)}^-$, $S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$ et $S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$ ne donnent pas de coloration à une solution aqueuse.

L'empois d'amidon donne une coloration bleue-noire à une solution de diiode et permet de mieux repérer la consommation de cette espèce en l'ajoutant à la solution titrée juste avant l'équivalence.

L'équivalence est repérée grâce à un changement de couleur :

- avant l'équivalence, le thiosulfate $S_2O_3^{2-}{}_{(aq)}$ est le réactif, il reste du diiode dans le bécher, la solution est
- à l'équivalence, il ne reste aucun des deux réactifs, les réactifs ont été mélangés dans les proportions
- après l'équivalence, il ne reste plus de diiode dans le bécher. Il devient le réactif la solution devient

En pratique, on peut mettre un bécher témoin contenant de l'eau distillée à côté du bécher contenant initialement le diiode afin de repérer plus facilement l'équivalence (décoloration complète de la solution titrée). On peut également ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon à la solution titrée de diiode lorsqu'elle est fortement décolorée. La solution se colore alors en bleu-noir. On verse alors de nouveau la solution titrante de thiosulfate de sodium jusqu'à disparition de cette teinte. L'équivalence du titrage est alors atteinte et l'on note le volume titrant versé noté V_{2E} .

d. Relation entre les quantités de matière de réactifs à l'équivalence du titrage

La quantité $n_0(I_{2(aq)})$ de diiode est présente dans le bécher dès le début du titrage.

La quantité $n(S_2O_3^{2-}{}_{(aq)})$ de thiosulfate est introduite progressivement grâce à la burette graduée.

A l'équivalence, la quantité de matière $n_E(S_2O_3^{2-}{}_{(aq)})$ versée est suffisante pour faire réagir totalement la quantité de matière initiale $n_0(I_{2(aq)})$. A l'équivalence, les réactifs sont totalement consommés.

On a donc, entre $n_E(S_2O_3^{2-}{}_{(aq)})$ et $n_0(I_{2(aq)})$, la relation suivante :

Ainsi l'expression littérale de la concentration C_1 recherchée en fonction de C_2 , V_{2E} et V_1 , est :

.....

On peut aussi utiliser un tableau d'avancement pour déterminer la relation entre C_1 , C_2 , V_1 et V_{2E} , à l'équivalence du titrage :

	Avancement	$n(S_2O_3^{2-}{}_{(aq)})$	$n(I_{2(aq)})$	$n(S_4O_6^{2-}{}_{(aq)})$	$n(I_{(aq)}^-)$
Etat initial (mol)	0	$C_2 * V_{2E}$	$C_1 * V_1$		
Etat intermédiaire (mol)	x				
Etat final à l'équivalence (mol)	X_{final}				

e. Détermination de la concentration C_1 en diiode de la solution titrée

Après avoir réalisé le dosage par titrage et obtenu V_{2E} , déterminer la valeur de C_1 :

.....



CH 6 DOSAGE PAR TITRAGE (THÈME 1 : CONSTITUTION ET TRANSFORMATIONS DE LA MATIÈRE)

Activité 2 : L'élément fer dans l'anti-mousse

Les solutions anti-mousse pour gazon sont composées notamment d'ions fer (II) très actifs contre la mousse.

Comment déterminer la concentration en ion fer (II) d'une solution anti-mousse ?

Doc. 1 Suivi de la réaction

Afin de retrouver le pourcentage en ion fer (II) dans la solution anti-mousse, on effectue un titrage colorimétrique. La solution commerciale étant trop concentrée, on fait une dilution au 100 ème.

Lors de ce titrage colorimétrique, on repère l'équivalence par un changement de couleur rapide.

L'équivalence représente le point du dosage pour lequel les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. C'est par ailleurs le moment où il y a changement du réactif limitant. Avant l'équivalence, le réactif titré est en excès, après l'équivalence le réactif titrant est en excès.

Doc. 2 Gazon envahi par la mousse



Données

- Ion permanganate : $\text{MnO}_4^- (\text{aq})$ solution violette ;
- Ion manganèse : $\text{Mn}^{2+} (\text{aq})$ solution incolore ;
- Ion fer (II) : $\text{Fe}^{2+} (\text{aq})$: solution vert pâle ;
- Ion fer (III) : $\text{Fe}^{3+} (\text{aq})$: solution jaune pâle ;
- Couples redox : $\text{Fe}^{3+} (\text{aq}) / \text{Fe}^{2+} (\text{aq})$ et $\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn}^{2+} (\text{aq})$;

Pourcentage massique en fer (II) du produit anti-mousse : 5,0 %
Densité du produit anti-mousse : $d = 1,10$

Doc. 4 Protocole

1. Prélever 10 mL de la solution anti-mousse diluée au 100 ème à l'aide d'une pipette jaugée. L'introduire dans un bécher de 100 mL.
2. Ajouter 3 gouttes d'acide sulfurique concentré.
3. Remplir la burette avec la solution de permanganate de potassium de concentration $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
4. Verser millilitre par millilitre la solution de permanganate de potassium puis 0,1 millilitre par 0,1 millilitre dès lors que la coloration rose commence à persister.

Doc. 3 Matériel nécessaire

Espèces chimiques nécessaires :

- 500 mL de solution anti-mousse diluée ;
- Quelques gouttes d'acide sulfurique concentré ;
- Permanganate de potassium de concentration $c = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Verrerie nécessaire :

- Pipette jaugée de 10 mL et poire à pipetter ;
- Bêchers de 100 mL ;
- Burette de 25 mL ;
- Agitateur magnétique avec barreau aimanté.

Questions :

1. Faire le schéma légendé du dispositif de titrage.
2. Ecrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction support du titrage (couples $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$).

3. Calculer la moyenne $\overline{V_E}$ et l'écart-type σ_{n-1} des différents volumes V_E de solution titrante versés à l'équivalence par les différents binômes. Evaluer l'incertitude de répétabilité $U(V_E)$ (voir l'annexe).

Exprimer le volume à l'équivalence sous la forme : $V_E = \overline{V_E} \pm U(V_E)$. Déterminer l'incertitude relative : $\frac{U(V_E)}{\overline{V_E}}$

4. Déterminer les incertitudes $U(C_{\text{titrante}})$ et $U(V_{\text{prise}})$ puis les incertitudes relatives $\frac{U(C_{\text{titrante}})}{C_{\text{titrante}}}$ et $\frac{U(V_{\text{prise}})}{V_{\text{prise}}}$.

5. Déterminer la concentration (en quantité de matière) en ion fer (II) de la solution anti-mousse diluée en associant au résultat une incertitude (annexe).

6. Sachant que $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, déterminer la concentration (en masse) en ion fer (II) de la solution anti-mousse non diluée en associant au résultat une incertitude (voir l'annexe).

7. Quel est le pourcentage massique en ions fer (II) du produit anti-mousse que l'on peut déduire du titrage ?
8. Quel est l'écart relatif entre le résultat du titrage et l'indication de l'étiquette ? Commenter.

Annexe du TP « L'élément fer dans l'anti-mousse »

« Évaluer l'incertitude d'une mesure de concentration effectuée par dosage »

Quand il y a plusieurs sources d'incertitude comme dans un dosage, où la relation entre les concentrations et volumes est du type $C_{recherchée} = \frac{C_{titrante} \times V_E}{V_{prise}}$, la relation à utiliser est :

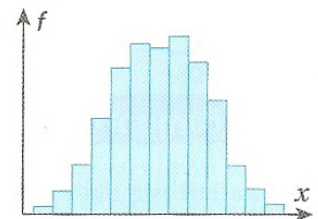
$$\frac{U(C_{recherchée})}{C_{recherchée}} = \sqrt{\left(\frac{U(C_{titrante})}{C_{titrante}}\right)^2 + \left(\frac{U(V_E)}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{U(V_{prise})}{V_{prise}}\right)^2}$$

« Incertitude de répétabilité »

Lorsqu'un même opérateur répète plusieurs fois le mesurage d'une même grandeur, dans les mêmes conditions expérimentales, il peut trouver des résultats différents. Il en est de même pour des opérateurs différents réalisant simultanément le mesurage de la même grandeur avec du matériel similaire.

Dans de tels cas, on utilise des notions de statistiques (moyenne et écart type) pour analyser les résultats.

Soit une grandeur dont on fait un n mesures dans des conditions identiques (conditions de répétabilité). Les valeurs sont notées x_i , avec $i = 1, 2, 3 \dots n$. Elles peuvent être représentées graphiquement dans un **histogramme**, qui montre les effectifs f pour chaque valeur ou intervalle de valeurs de x .



Histogramme des effectifs

La **valeur estimée** de x est la **moyenne** de ces valeurs :

$$x_{\text{estimée}} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n}$$

Une évaluation de type A de l'incertitude associée à la mesure de x tient compte du caractère groupé ou dispersé des résultats expérimentaux.

Lorsqu'on dispose d'une dizaine de mesures, l'incertitude évaluée de cette manière, nommée parfois **incertitude de répétabilité**, peut se calculer ainsi :

$$\Delta(x) = \frac{2 \cdot \sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$$

où σ_{n-1} est une grandeur statistique nommée **écart-type expérimental** :

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + (x_3 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

MaThs

On peut utiliser le signe somme Σ . La moyenne s'écrit :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} x_i$$

L'écart-type expérimental, lui, s'écrit :

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}$$

Il est noté $s(x)$ dans les calculatrices.

Exemple :

La mesure Δt de la durée de chute d'un objet depuis une fenêtre a été répétée 16 fois avec un chronomètre de qualité. Les résultats obtenus, exprimés en seconde, sont les suivants :

1,38	1,45	1,41	1,45	1,43	1,41	1,46	1,39
1,43	1,48	1,38	1,44	1,40	1,42	1,39	1,44

La série des valeurs précédentes conduit à une valeur moyenne de durée de chute $\overline{\Delta t}$ de 1,42s et à un écart-type tel que : $\sigma_{n-1} = 0,030s$.

Avec un niveau de confiance de 95%, l'incertitude de répétabilité est :

$$U(\Delta t) = \frac{2 \times \sigma_{n-1}}{\sqrt{n}} = \frac{2 \times 0,030}{\sqrt{16}} = 0,015s \approx 0,02s$$

La durée de chute est donc : $\Delta t = \overline{\Delta t} + U(\Delta t) = 1,42 \pm 0,02s$ pour un niveau de confiance de 95%.