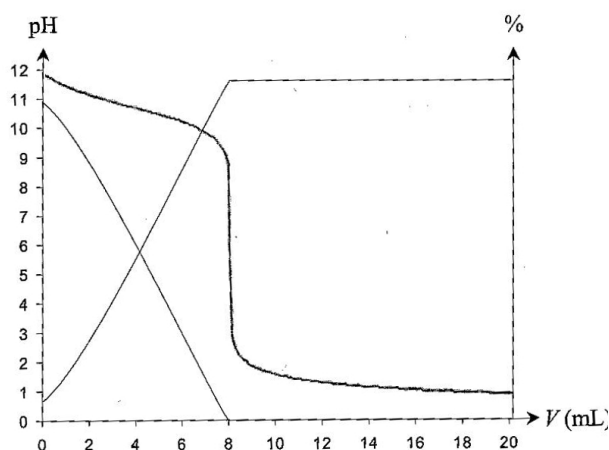


# Dosages

## Exercices sur les titrages directs

### Exercice 1 : Titrage pH-métrique d'une amine

[◆◆◆]



On veut déterminer par titrage la formule brute d'une amine  $C_nH_{2n+1}NH_2$ . Pour cela, on dissout une masse  $m = 0,146$  g dans 100 mL d'eau et on dose la solution obtenue par une solution d'acide chlorhydrique ( $H^+ + Cl^-$ ) de concentration molaire  $c_A = 0,25$  mol · L<sup>-1</sup>. On donne ci-contre la courbe de titrage  $pH = f(V)$  à laquelle sont superposées en traits fins deux courbes représentant les pourcentages respectifs des espèces  $C_nH_{2n+1}NH_2$  et  $C_nH_{2n+1}NH_3^+$  en solution en fonction du volume  $V$  de la solution titrante versée.

Données :

- ▷ Masses molaires :  $M_H = 1,0$  g · mol<sup>-1</sup>,  $M_C = 12,0$  g · mol<sup>-1</sup> et  $M_N = 14,0$  g · mol<sup>-1</sup> ;
- ▷ Zones de virage d'indicateurs colorés : phénolphtaléine 8,2 à 10,0 ; bleu de bromothymol 6,0 à 7,6 ; vert malachite 0,2 à 1,8.

- 1 - Attribuer les courbes de pourcentage aux deux espèces  $C_nH_{2n+1}NH_2$  et  $C_nH_{2n+1}NH_3^+$  et déterminer le  $pK_a$  du couple.
- 2 - Écrire l'équation de la réaction. Calculer sa constante d'équilibre et justifier qu'elle peut servir de support de titrage.
- 3 - Justifier qualitativement l'allure de la courbe de pH, et en particulier l'existence du saut.
- 4 - Proposer un indicateur coloré adapté au repérage de l'équivalence.
- 5 - Déterminer la formule de l'amine.

### Exercice 2 : Dosage de Mohr

[◆◆◆]

Le dosage de Mohr est une méthode permettant de titrer une solution d'ions chlorure. On introduit dans un bécher un volume  $V_0 = 40$  mL d'une solution de chlorure de sodium de concentration attendue voisine de  $C_0 = 5 \cdot 10^{-3}$  mol · L<sup>-1</sup>. Afin de vérifier cette valeur, cette solution est titrée par une solution de nitrate d'argent, de concentration  $C_1 = 2,5 \cdot 10^{-2}$  mol · L<sup>-1</sup>.

Pour simplifier, on considérera que la dilution est négligeable, c'est-à-dire que l'on considère le volume  $V$  versé par la burette suffisamment faible pour approximer  $V_0 + V \simeq V_0$ .

Données :  $pK_s(AgCl) = 9,8$  et  $pK_s'(Ag_2CrO_4) = 12,0$ .

- 1 - Écrire la réaction support de titrage.
- 2 - Déterminer en vérifiant la condition de saturation si la réaction de titrage débute dès la première goutte de nitrate d'argent versée. Une goutte délivrée par la burette a un volume d'environ 0,05 mL.
- 3 - Déterminer le volume équivalent attendu  $V_E$ . Commenter l'hypothèse de dilution négligeable.

Afin de repérer expérimentalement cette équivalence, on ajoute dans la solution avant le titrage quelques gouttes d'une solution incolore de chromate de sodium  $Na_2CrO_4$ . Les ions chromate sont susceptibles de donner avec les ions  $Ag^+$  un précipité rouge vif de chromate d'argent.

- 4 - Calculer la concentration  $C_2$  en ions chromate à apporter dans la solution initiale pour que l'apparition du précipité se produise exactement à l'équivalence, et permette ainsi de la détecter avec précision.
- 5 - En quoi la précision du titrage serait-elle affectée si on introduisant au début du titrage une concentration  $10C_2$  de chromate de sodium ? une concentration  $C_2/10$  ? Cela constitue-t-il un avantage ou un inconvénient ?

## Exercices sur les titrages en deux étapes

### Exercice 3 : Dosage colorimétrique en retour

[◆◆◆]

On s'intéresse à un dosage colorimétrique d'une solution de dichromate de potassium par les ions fer (II) dans un milieu sulfurique garantissant un pH très acide. On donne les potentiels standard

$$E_1^\circ = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V} \quad \text{et} \quad E_2^\circ = E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}.$$

En milieu acide, l'ion dichromate est orange et l'ion chrome (III) est vert, alors que l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  est vert pâle et l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  est jaune-orangé.

1 - Écrire l'équation bilan du titrage redox direct.

2 - Calculer sa constante d'équilibre. Cette réaction est-elle adaptée à un titrage ? Pourquoi est-elle malgré tout peu adaptée à un titrage colorimétrique ?

3 - Justifier qu'il serait possible de suivre la réaction par potentiométrie. Déterminer le sens du saut de potentiel qui serait observé : est-il descendant ou montant ?

Pour contourner la difficulté sans montage de potentiométrie, on effectue un dosage en retour. Dans un bécher, on verse  $V_1 = 4,0 \text{ mL}$  de la solution de dichromate de potassium dont on cherche la concentration  $C_1$ . On y ajoute  $V_2 = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution de sulfate de fer (II) en milieu sulfurique de concentration  $C_2 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $90,0 \text{ mL}$  d'eau. On verse ensuite par une burette une solution de permanganate de potassium de concentration  $C_3 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Une coloration violette, caractéristique du permanganate en solution, apparaît lorsque  $V_{3E} = 12 \text{ mL}$  ont été versés.

4 - Comment peut-on s'assurer qualitativement que les ions fer (II) ont bien été apportés en excès par rapport au dichromate ?

5 - Écrire l'équation bilan du titrage en retour.

6 - Déterminer la concentration  $C_1$  de la solution de dichromate de potassium.

### Exercice 4 : Lire un protocole de dosage

[◆◆◆]

Tous les documents suivants sont des extraits ou des adaptations de sujets de concours récents (la numérotation des étapes n'est pas toujours présente, mais faite pour simplifier la résolution de l'exercice). Pour chacun d'entre eux, identifier les étapes auxquelles ont lieu les transformations chimiques « utiles » aux bilans de matière du dosage et écrire les équations des réactions associées. Vous pouvez exploiter les dosages pour vous entraîner, mais ce n'est pas le but de l'exercice.

**Méthode :** Il faut utiliser toutes les informations mises à disposition, à commencer par le protocole, mais aussi les données. Elles contiennent souvent des informations très utiles, notamment pour identifier les espèces oxydantes, réductrices, les précipités, etc, et déterminer si les réactions auxquelles vous pensez peuvent ou non être favorisées. Enfin il faut également faire appel à sa culture chimique, en particulier pour reconnaître les espèces chimiques (soude, acide chlorhydrique, permanganate, etc.), et pour identifier les ions spectateurs les plus fréquents ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , etc.) ... tout en gardant en tête que l'énoncé et les données priment sur les souvenirs et les habitudes !

#### Document 1 : Teneur en $\text{SO}_2$ d'un effluent gazeux

Le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) est un polluant atmosphérique. Pour lutter contre cette pollution on peut agir de manière préventive en diminuant la teneur en soufre des produits pétroliers mais aussi de manière curative en traitant les effluents (fumées et rejets industriels) avant leur libération dans l'atmosphère. On désire contrôler la teneur en  $\text{SO}_2$  dans l'effluent gazeux d'une cheminée.

- (1) Le dioxyde de soufre étant très soluble dans l'eau, on fait barboter lentement un volume de  $0,1 \text{ m}^3$  d'air, prélevé à proximité de la sortie de la cheminée, dans  $50 \text{ mL}$  d'eau distillée de façon à obtenir  $50 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse incolore de dioxyde de soufre.
- (2) On réalise ensuite un dosage redox de cette préparation par une solution acidifiée de permanganate de potassium ( $\text{K}^+$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ) de couleur violette et de concentration molaire volumique  $C_1 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le volume de la solution de permanganate de potassium versé pour obtenir l'équivalence est  $V_1 = 12 \text{ mL}$ .

Données : potentiels standards  $E^\circ$  à  $298 \text{ K}$  et à  $\text{pH} = 0$ .

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V} \quad E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2) = 0,17 \text{ V}.$$

**Document 2 : Contrôle d'alcoolémie**

Un automobiliste, après un contrôle d'alcoolémie positif, a subi une prise de sang.

- (1) À 10 mL de sang on ajoute 10 mL d'une solution de dichromate de potassium à  $2,38 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- (2) L'excès des ions dichromate, n'ayant pas réagi avec l'éthanol contenu dans le sang, sont réduits avec une solution de KI.
- (3) Le diiode formé est réduit en  $\text{I}^-$  par 15 mL d'une solution à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

*Données* : couples redox  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (acide éthanoïque/glycol) ;  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  ;  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

**Document 3 : Dosage du glycol dans un antigel**

Une solution aqueuse  $S$  est obtenue en diluant 200 fois un antigel commercial permettant de protéger les radiateurs automobiles jusqu'à  $-27^\circ\text{C}$ . On se propose de doser la solution  $S$ , on note  $c_3$  la concentration molaire en glycol  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  de la solution  $S$  et  $C$  la concentration molaire en glycol de l'antigel. Le protocole est le suivant :

**Étape I :**

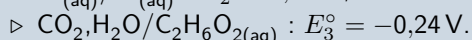
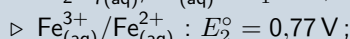
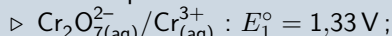
- (1) Dans un erlenmeyer introduire un volume  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  de dichromate de potassium ( $2\text{K}^+$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), de concentration molaire  $c_1 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , puis ajouter lentement en agitant et en refroidissant 5 mL d'acide sulfurique concentré ;
- (2) Ajouter un volume  $V_3 = 10,0 \text{ mL}$  de solution  $S$  à doser ;
- (3) Porter le milieu réactionnel au bain-marie bouillant pendant 30 minutes (l'erlenmeyer est équipé d'un réfrigérant à air permettant de condenser les vapeurs éventuelles).

**Étape II :**

- (1) Refroidir le mélange réactionnel à température ambiante, ajouter environ 50 mL d'eau en rinçant les parois de l'erlenmeyer puis en agitant et en refroidissant 3,5 mL d'acide phosphorique concentré ;
- (2) Ajouter alors quelques gouttes de diphenylaminesulfonate de baryum, indicateur de fin de réaction, doser par une solution d'ions fer (II)  $\text{Fe}^{2+}$ , de concentration molaire  $c_2 = 2,50 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , jusqu'au vert franc de la solution dans l'erlenmeyer.

Le volume de solution d'ions fer (II) versé à l'équivalence est  $V_{\text{éq}} = 9,30 \text{ mL}$ .

*Données* : potentiels standards à  $25^\circ\text{C}$



▷ L'acide sulfurique sera considéré ici comme un diacide fort en solution aqueuse.

▷ En solution aqueuse les ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  sont orangés et les ions  $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{3+}$  sont verts.

▷ Le diphenylaminesulfonate de baryum est un indicateur de fin de réaction utilisé en oxydoréduction : sa forme réduite est incolore et sa forme oxydée rouge-violacée, le potentiel standard du couple est  $0,80 \text{ V}$ .

**Annales de concours****Exercice 5 : Basicité d'un béton****[écrit Mines PSI 2016, ♦♦♦]**

L'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})}$  confère à l'eau qui se trouve dans les pores du béton (solution interstitielle) un caractère fortement basique. On étudie une solution aqueuse recueillie à la surface d'un béton, modélisée par une solution contenant des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{HO}^-$  compte tenu de la solubilité de l'hydroxyde de calcium.

Le volume prélevé est égal à  $V_0 = 100 \text{ mL}$ , il est titré par une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ ) concentré de concentration  $c = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le titrage est suivi par conductimétrie : la conductivité  $\sigma$  de la solution titrée est mesurée en fonction du volume  $V$  de titrant ajouté. La courbe expérimentale est présentée figure 1.

*Données* : conductivités molaires ioniques  $\Lambda^\circ$  en  $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

Ion	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{HO}^-$
$\Lambda^\circ$	35,0	7,6	19,8

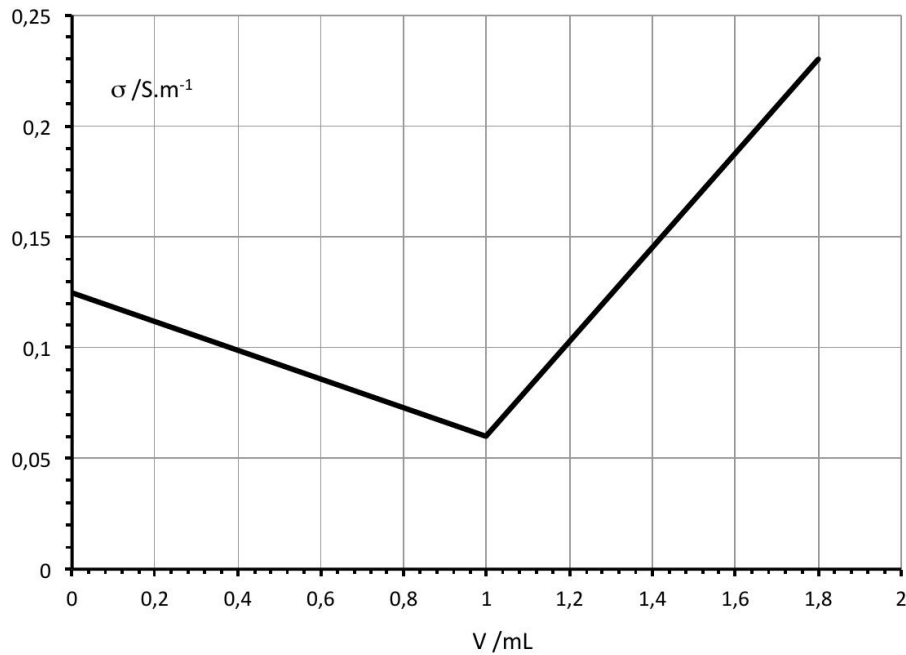


Figure 1 – Suivi conductimétrique du dosage de la solution recueillie en surface du béton.

- 1 - Écrire la réaction de titrage et indiquer la valeur de sa constante d'équilibre à 298 K.
- 2 - Quel est le pH de la solution prélevée à la surface du béton ?
- 3 - Justifier qualitativement (sans calcul) mais de façon détaillée l'allure de la courbe conductimétrique  $\sigma = f(V)$  obtenue.
- 4 - Dessiner en la justifiant l'allure de la courbe qui aurait été obtenue à l'occasion d'un suivi pH-métrique. Préciser la valeur du pH au point équivalent.

### Exercice 6 : Dosage d'une solution d'hypochlorite de sodium

[écrit PT 2016, ♦♦♦]

Après avoir introduit un volume  $V_0 = 2,00 \text{ mL}$  d'une solution commerciale d'hypochlorite de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{ClO}^-$ ) dans une fiole jaugée de volume  $V_f = 100 \text{ mL}$ , on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. À un volume  $V = 10,0 \text{ mL}$  de cette solution fille, on ajoute environ 10 mL d'une solution d'iodure de potassium ( $\text{K}^+ + \text{I}^-$ ) à 15 % en masse et 5,0 mL d'acide éthanóique  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$  à  $3,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'échantillon obtenu est titré par une solution de thiosulfate de sodium ( $2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) de concentration  $C = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le volume équivalent est égal à  $V' = 16,0 \text{ mL}$ .

Données : potentiels standards à 298 K

$$E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = 0,89 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,54 \text{ V}$$

$$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$$

- 1 - Proposer une équation pour la réaction entre les ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$  et les ions iodure  $\text{I}^-$ . Prévoir qualitativement le caractère favorisé ou défavorisé de la réaction.
- 2 - Proposer une équation pour la réaction de titrage du diiode  $\text{I}_2$  par les ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Prévoir qualitativement le caractère favorisé ou défavorisé de la réaction.
- 3 - Sachant que les ions iodure et l'acide éthanóique sont introduits en excès, déterminer la concentration en ions hypochlorite dans la solution commerciale.

# Dosages

## Exercices sur les titrages directs

### Exercice 1 : Titrage pH-métrique d'une amine

1 La forme basique de l'amine  $C_nH_{2n+1}NH_2$  est prédominante à pH élevé, alors que la forme acide  $C_nH_{2n+1}NH_3^+$  est prédominante à pH faible, ce qui permet d'identifier les deux courbes. La distribution des espèces, le pH et le  $pK_a$  du couple sont reliés par la relation

$$pH = pK_a + \log \frac{[C_nH_{2n+1}NH_2]}{[C_nH_{2n+1}NH_3^+]}$$

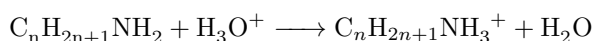
et en particulier lorsque  $[C_nH_{2n+1}NH_2] = [C_nH_{2n+1}NH_3^+]$  alors

$$pH = pK_a.$$

Par lecture des courbes de distribution et du pH lorsque les deux formes sont en même proportion, on lit graphiquement

$$pK_a = 10,7.$$

2 La réaction de titrage s'écrit

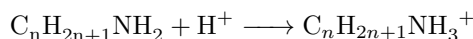


de constante d'équilibre

$$K = \frac{[C_nH_{2n+1}NH_3^+]}{[C_nH_{2n+1}NH_2][H^+]} = \frac{1}{K_a} = 10^{10,7}$$

Elle est donc quantitative, et peut servir de réaction support à un titrage.

*On pourrait aussi écrire l'équation bilan de la réaction sous la forme (équivalente)*



*... mais c'est un peu moins précis, car l'ion  $H^+$  n'existe pas.*

3 Initialement, seule la forme basique de l'amine est présente en solution : il est donc normal que le pH soit élevé. Réciproquement, en fin de titrage, un large excès d'acide chlorhydrique a été versé, si bien que le pH est faible. Il y a un saut dans la courbe  $pH = f(V)$  au voisinage de l'équivalence car les espèces prédominantes changent au sein des couples.

4 Le meilleur indicateur coloré pour repérer l'équivalence est celui dont la zone de virage est située le plus au milieu possible du saut de pH, car c'est lui qui donnera le changement de couleur le plus net. Il s'agit ici du **bleu de bromothymol**.

5 Compte tenu de la stœchiométrie de la réaction de dosage, lorsque l'équivalence est atteinte, la quantité de matière versée en  $H^+$  est égale à la quantité de matière initiale en amine  $n_0$ , soit

$$c_A V_E = n_0$$

La quantité de matière d'amine n'est pas connue, mais sa masse  $m$  l'est, donc en faisant intervenir sa masse molaire  $M$ ,

$$c_A V_E = \frac{m}{M} \quad \text{d'où} \quad M = \frac{m}{c_A V_E}.$$

La masse molaire s'exprime alors en fonction de l'entier  $n$  cherché par

$$M = n M_C + (2n + 3)M_H + M_N = (M_C + 2M_H)n + 3M_H + M_N$$

et donc

$$n = \frac{1}{M_C + 2M_H} \left( \frac{m}{c_A V_E} - 3M_H - M_N \right) = 4.$$

**Exercice 2 : Dosage de Mohr**

1  $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{AgCl}_{(\text{s})}$ . La constante d'équilibre de cette réaction vaut  $1/K_s(\text{AgCl}) = 10^{pK_s} = 10^{9,8}$ .

2 Calculons la concentration en ions argent dans le bécher une fois la première goutte mélangée,

$$[\text{Ag}^+]_i = \frac{C_1 V_{\text{goutte}}}{V_0} = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Comme  $[\text{Cl}^-]_i \simeq C_0$ , alors le quotient de la réaction de dosage vaut

$$Q_{r,i} = [\text{Ag}^+]_i [\text{Cl}^-]_i = 1,6 \cdot 10^{-7} < 1/K_s$$

Le système évolue donc dans le sens de formation du précipité, ce qui signifie que **le titrage débute dès la première goutte de nitrate d'argent versée.**

3 D'après la stœchiométrie de l'équation de réaction, les deux ions ont été versés en même quantité à l'équivalence, donc

$$C_1 V_E = C_0 V_0 \quad \text{soit} \quad \boxed{V_E = \frac{C_0}{C_1} V_0 = 8 \text{ mL}}.$$

Le volume de la solution a alors augmenté de 20% : supposer la dilution négligeable devient alors presque audacieux.

4 Calculons la concentration  $\varepsilon$  résiduelle en ions  $\text{Ag}^+$  à l'équivalence. Les réactifs à l'équivalence étant par définition versés en proportions stœchiométriques alors

$$[\text{Ag}^+]_E = [\text{Cl}^-]_E = \varepsilon$$

ce qui permet d'exploiter la condition d'existence du précipité sous la forme

$$K_s = [\text{Ag}^+]_E [\text{Cl}^-]_E = \varepsilon^2 \quad \text{d'où} \quad \varepsilon = \sqrt{K_s} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Pour que le précipité de chromate d'argent apparaisse exactement à ce moment, il faut que  $\varepsilon$  corresponde à la concentration minimale d'existence du précipité de chromate d'argent, soit

$$K'_s = \varepsilon C_2 \quad \text{d'où} \quad \boxed{C_2 = \frac{K'_s}{\varepsilon} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}.$$

*Le fait que  $\varepsilon$  soit la concentration minimale apparaît dans le calcul par le fait que la concentration en ion chromate est prise égale à la concentration apportée  $C_2$  : on suppose ainsi que presque aucun ion chromate n'a été consommé par précipitation.*

*On considère  $[\text{CrO}_4^{2-}]_E = C_2$  car la dilution est négligée dans l'exercice.*

5 Si on introduit en début de titrage une concentration  $10 C_2$  en chromate de sodium, le précipité rouge apparaît avant l'équivalence, lorsque

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K'_s}{10 C_2}} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

... mais alors la concentration restante en ions chlorure dans la solution n'est que de

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

c'est-à-dire qu'il reste moins de 1% des ions à doser. On en conclut donc que **l'erreur induite sur le repérage de l'équivalence est faible.**

Réciproquement, si seule une concentration  $C_2/10$  en ions chromate est apportée, alors le précipité de chromate d'argent apparaîtra après l'équivalence, lorsque la concentration en ions argent aura atteint

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{10 K'_s}{C_2}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On aura donc apporté un excès de concentration de  $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  après l'équivalence. Néanmoins, cela n'implique qu'un volume supplémentaire  $V_{\text{exc}}$  tel que

$$\frac{C_1 V_{\text{exc}}}{V_0} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{d'où} \quad V_{\text{exc}} = 0,03 \text{ mL},$$

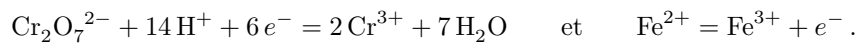
ce qui correspond à moins d'une goutte de burette. On en déduit que là encore **l'erreur induite sur le repérage de l'équivalence est faible.**

*Il est rassurant que la concentration apportée en indicateur coloré n'ait pas beaucoup d'influence sur le résultat du titrage : le contraire voudrait dire qu'il faudrait très bien connaître la concentration cherchée pour la déterminer. On remarque cependant qu'il est nécessaire de connaître l'ordre de grandeur de la concentration cherchée pour pouvoir faire un titrage de qualité.*

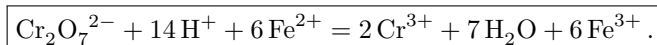
## Exercices sur les titrages en deux étapes

### Exercice 3 : Dosage colorimétrique en retour

1 Les demi-équations relatives aux couples mis en jeu s'écrivent



L'équation bilan du titrage direct est donc



2 La constante d'équilibre de la réaction s'obtient à l'aide de l'unicité à l'équilibre des potentiels redox des différents couples,

$$E_1^\circ + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = E_2^\circ + \frac{0,06}{6} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6}{[\text{Fe}^{2+}]^6}$$

soit

$$\frac{6}{0,06} (E_1^\circ - E_2^\circ) = \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6}{[\text{Fe}^{2+}]^6} - \log \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} = \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^6 [\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^6 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}} = \log K^\circ$$

et au final

$$\boxed{K^\circ = 10^{(E_1^\circ - E_2^\circ)/0,01} = 10^{56} \gg 1}$$

Cette réaction est donc **quantitative**, ce qui la rend bien adaptée à un titrage (à condition qu'elle soit aussi rapide). Cependant, elle consomme une espèce orange et une espèce verte et forme une espèce orange et une espèce verte : **le changement de couleur à l'équivalence risque d'être peu visible.**

3 Cette réaction est une **réaction redox** : mesurer le potentiel redox de la solution permet donc de rendre compte de sa composition et de suivre le titrage.

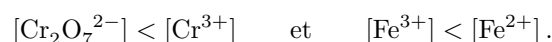
Pour déterminer le sens du saut de potentiel, il faut déterminer les espèces prédominantes de chaque couple avant et après l'équivalence. L'énoncé indique (implicitement) que ce sont les ions fer II qui sont ajoutés progressivement au milieu.

▷ Au début du titrage, en tout cas avant l'équivalence,  $\text{Fe}^{2+}$  est le réactif limitant, presque inexistant dans le bécher, et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  le réactif en excès, présent en « grande » quantité. Comme la réaction est peu avancée,  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  sont présents en « faible » quantité. On en déduit qualitativement



Ce sont donc les oxydants des couples qui prédominent : **avant l'équivalence, le potentiel de la solution est plutôt élevé.**

▷ À la fin du titrage, nettement après l'équivalence,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  n'est plus présent qu'en quantité infime dans le bécher alors que  $\text{Fe}^{2+}$  a été versé en large excès. La réaction n'avance presque plus et les produits sont présents environ avec les mêmes quantités qu'à l'équivalence. Qualitativement, on en déduit



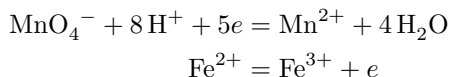
Ce sont donc désormais les réducteurs des couples qui prédominent : **après l'équivalence, le potentiel de la solution est plutôt faible.**

Au final, on en déduit que **le saut de potentiel qui serait observé au cours du titrage est descendant.**

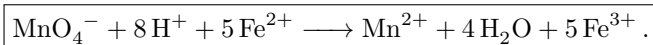
4 Même s'il est sans doute peu clair, on peut penser qu'un changement de couleur doit être observable lorsque les ions fer (II) sont en grand excès.

5 Deux réactions sont a priori possibles : le permanganate, oxydant fort, peut a priori oxyder les deux réducteurs en présence, en l'occurrence l'excès de  $\text{Fe}^{2+}$  ou les ions  $\text{Cr}^{3+}$ . L'énoncé indique qu'il s'agit d'un titrage en retour, on en déduit que ce sont les ions  $\text{Fe}^{2+}$  qui sont dosés. Cela se confirme à la lecture des potentiels standard : comme

$E_2^\circ < E_1^\circ$ , la réaction avec  $\text{Fe}^{2+}$  est plus favorable que celle avec  $\text{Cr}^{3+}$ . L'équation bilan du titrage en retour s'écrit donc à partir des demi-équations



ce qui donne



**6** Procédons à un bilan de matière partiel sur la réaction intermédiaire, en ne s'intéressant qu'à certaines espèces. Par hypothèse, l'ion dichromate est le réactif limitant, donc  $\xi_f \simeq C_1 V_1$  car la réaction est quantitative.

	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	6 $\text{Fe}^{2+}$
EI	$C_1 V_1$	$C_2 V_2$
EF	traces	$C_2 V_2 - 6 C_1 V_1$

C'est la quantité de matière restante en ion fer (II) qui est ensuite titrée par la solution de permanganate de potassium. Procédons à un bilan de matière partiel au cours de cette réaction.

	$\text{MnO}_4^-$	5 $\text{Fe}^{2+}$
EI	$C_3 V_3$	$C_2 V_2 - 6 C_1 V_1$
EF	$C_3 V_3 - \xi'_f$	$C_2 V_2 - 6 C_1 V_1 - 5 \xi'_f$

Lorsque l'équivalence est atteinte,  $V_3 = V_{3E}$ , les deux réactifs sont limitants et on a simultanément

$$C_3 V_{3E} - \xi'_f \simeq 0 \quad \text{et} \quad C_2 V_2 - 6 C_1 V_1 - 5 \xi'_f \simeq 0$$

d'où

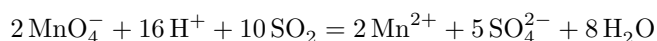
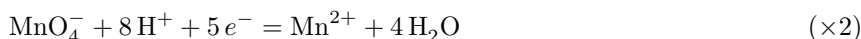
$$C_3 V_{3E} = \frac{C_2 V_2 - 6 C_1 V_1}{5} .$$

En inversant cette relation, on obtient

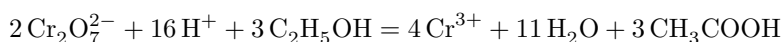
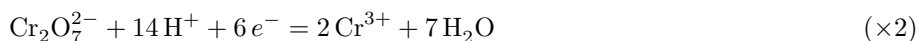
$$6 C_1 V_1 = C_2 V_2 - 5 C_3 V_{3E} \quad \text{soit} \quad \boxed{C_1 = \frac{C_2 V_2 - 5 C_3 V_{3E}}{6 V_1} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

#### Exercice 4 : Lire un protocole de dosage

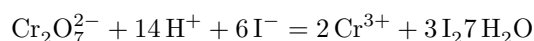
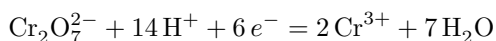
**1** L'étape (1) consiste simplement à solubiliser  $\text{SO}_2$ . Il n'y a pas de réaction dont le bilan de matière est utile au dosage. L'étape (2) implique une réaction redox entre  $\text{MnO}_4^-$  (oxydant) et  $\text{SO}_2$  (réducteur), qui est la réaction de titrage.



**2** Un tel dosage par iodométrie est très classique. Il faut savoir ne pas s'y perdre. L'étape (1) permet d'oxyder tout l'éthanol en acide éthanoïque,

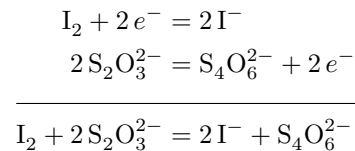


L'étape (2) implique à nouveau une équation redox,





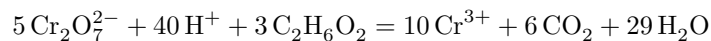
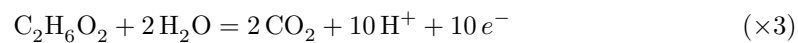
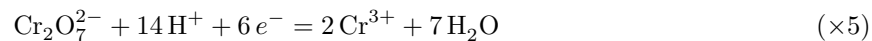
Enfin, la troisième étape est la très classique réaction avec le thiosulfate, qui revient systématiquement en iodométrie :



**3** La structure de l'énoncé laisse entendre que les deux étapes jouent des rôles distincts, en première intuition une réaction par étape.

#### Étape I :

- ▷ L'étape (1) sert à produire une solution acidifiée contenant un oxydant (on le lit dans les données). En effet, une réaction redox implique souvent  $\text{H}^+$  ... et ces protons ne viennent pas de nulle part !
- ▷ L'étape (2) permet de mélanger les solutions. Le dichromate est un oxydant assez fort ( $E_1^\circ$  plutôt élevé), le glycol un réducteur fort également ( $E_3^\circ$  au contraire plutôt faible). La réaction qui a lieu s'écrit donc



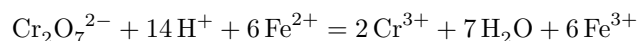
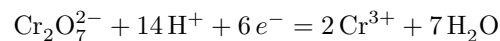
- ▷ L'étape (3) n'a vraisemblablement qu'un rôle cinétique.

#### Étape II :

- ▷ L'étape (1) est une étape de préparation. L'acide phosphorique n'apparaît nulle part dans les données, sa concentration n'est pas indiquée, on peut donc penser qu'il ne joue pas de rôle dans les bilans de matière mais ne sert qu'à placer  $\text{H}^+$  en excès.

*Le fait que l'acide soit « phosphorique » ne change rien. On l'utilise plutôt que l'acide sulfurique ou chlorhydrique pour éviter des réactions parasites, dites de complexation, avec les ions fer II.*

- ▷ L'étape (2) est la réaction de dosage proprement dite.



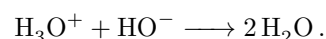
## Annales de concours

### Exercice 5 : Basicité d'un béton

**[écrit Mines PSI 2016]**

*Extrait du rapport officiel : L'analyse des pentes de la courbe de conductimétrie doit être réalisée en comparant les conductivités ioniques molaires à dilution infinie de **tous** les ions ajoutés par rapport aux ions consommés. Il ne suffit donc pas de dire que l'on consomme  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$  pour conclure quant à la décroissance de la courbe  $\sigma = f(V)$ , erreur malheureusement bien trop souvent constatée sur les copies.*

**1** L'ajout d'acide chlorhydrique permet de doser les ions  $\text{HO}^-$  selon la réaction



Sa constante d'équilibre vaut  $K = 1/K_e = 10^{14}$ . Il s'agit donc d'une réaction quasi-totale, à même de servir de support de titrage.

**2** Déterminer le pH de la solution prélevée en surface du béton demande de déterminer sa concentration  $c_0$  en  $\text{HO}^-$ . À l'équivalence du titrage, comme les nombres stœchiométriques sont égaux,

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{versé}} = n_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{i}} \quad \text{soit} \quad cV_{\text{éq}} = c_0V_0 \quad \text{d'où} \quad c_0 = \frac{cV_{\text{éq}}}{V_0}.$$

Le volume équivalent correspond à la rupture de pente sur la courbe de titrage,  $V_{\text{éq}} = 1,0 \text{ mL}$  (comme par hasard ...), d'où on déduit

$$c_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On détermine ensuite le pH via le produit ionique de l'eau,

$$K_e = c_0[\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{d'où} \quad \boxed{\text{pH} = \text{p}K_e + \log c_0 = 11,7.}$$

**3** Distinguons les cas avant et après l'équivalence.

- ▷ Avant l'équivalence : le réactif limitant est  $\text{H}_3\text{O}^+$ , donc chaque ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  ajouté consomme un ion  $\text{HO}^-$  et est accompagné d'un ion  $\text{Cl}^-$ . Au global, tout se passe comme si un ion  $\text{Cl}^-$  avait remplacé un ion  $\text{HO}^-$ . Compte tenu des valeurs des conductivités molaires, la conductivité de la solution décroît.
- ▷ Après l'équivalence : cette fois, il n'y a plus de  $\text{HO}^-$ , et les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Cl}^-$  ajoutés ne font que s'accumuler sans consommer aucun autre ion. La conductivité de la solution augmente donc.

**4** La courbe obtenue numériquement est représentée figure 2. Elle part du pH déterminé précédemment et décroît car on consomme  $\text{HO}^-$  en ajoutant  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Au point équivalent, les deux réactifs sont ajoutés dans les proportions stœchiométriques et presque totalement consommés : dans l'état final, ils sont présents à l'état de trace ... mais leur concentration  $\varepsilon = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$  vérifie toujours la loi d'action des masses de l'autoprotolyse de l'eau. Ainsi,

$$\varepsilon^2 = K_e \quad \text{d'où} \quad \text{pH}_E = -\log \varepsilon = -\log \sqrt{K_e} \quad \text{soit} \quad \boxed{\text{pH}_E = 7.}$$

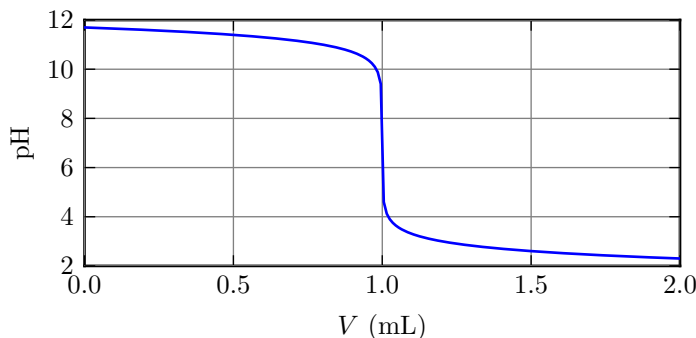


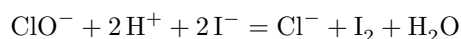
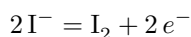
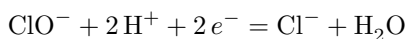
Figure 2 – Courbe de suivi pH-métrique.

## Exercice 6 : Dosage d'une solution d'hypochlorite de sodium

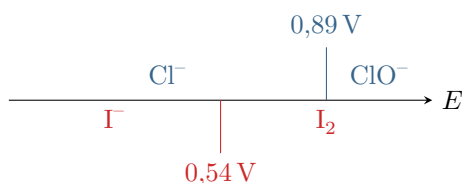
[écrit PT 2016]

*Extrait du rapport officiel : Lors de l'étude du titrage des ions hypochlorite, l'écriture des réactions d'oxydoréduction nécessitait d'établir dans un premier temps des demi-équations d'oxydo-réduction. Les réactions proposées étant support d'un titrage, de nombreux candidats ont compris qu'elles devaient être thermodynamiquement favorisées et ont su le justifier qualitativement. L'exploitation du volume équivalent est en revanche très décevante, les candidats raisonnant rarement sur des bilans de quantité de matière.*

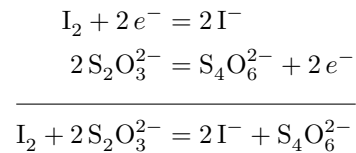
**1** À partir des demi-équations,



Des diagrammes de prédominance qualitatifs (potentiel frontière égal au potentiel standard) montrent que les deux espèces sont incompatibles, la réaction est donc favorisée.



**2** De même,



Des diagrammes de prédominance qualitatifs (potentiel frontière égal au potentiel standard) montrent que les deux espèces sont incompatibles, la réaction est donc favorisée.

**3** Raisonnons d'abord sur la deuxième réaction pour déterminer la quantité de matière  $n_1$  de diiode formée par la première réaction. À l'équivalence, le thiosulfate est apporté dans les proportions stœchiométriques par rapport au diiode, un bilan de matière montre donc que

$$n_1 - \xi_{\text{éq}} = 0 \quad \text{et} \quad CV' - 2\xi_{\text{éq}} = 0$$

d'où on déduit

$$n_1 = \frac{CV'}{2}.$$

Considérons la première réaction totale. Comme le réactif limitant est par hypothèse l'ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$ , un bilan de matière montre que la quantité de matière initiale d'ion hypochlorite est égale à la quantité de matière de diiode formé, c'est-à-dire  $n_1$ . Ainsi, compte tenu du processus de préparation des solutions,

$$n_1 = V C_f \quad \text{donc} \quad C_f = \frac{n_1}{V}.$$

La conservation de la matière au cours de la dilution donne enfin accès à la concentration  $C_0$  de la solution commerciale,

$$C_0 V_0 = C_f V_f.$$

En rassemblant,

$$C_0 = \frac{V_f}{V_0} C_f = \frac{V_f n_1}{V_0 V} \quad \text{d'où} \quad C_0 = \frac{V_f V'}{2 V_0 V} C = 8,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$