

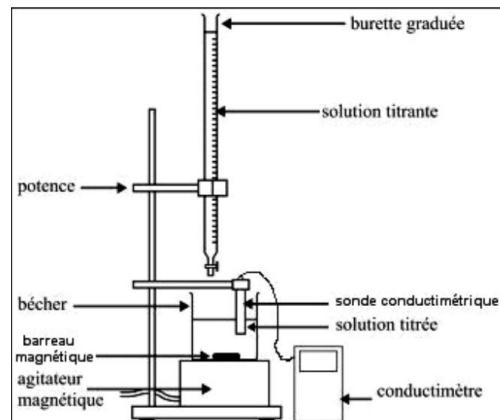
### I. Généralités.

#### 1. Définition.

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

#### 2. Méthodes non destructives de dosage.

On appelle ainsi les méthodes ne modifiant pas la solution étudiée. Ces méthodes peuvent être mises en œuvre lorsqu'une grandeur mesurable dans la solution est liée de façon simple à la concentration. (utilisation d'une courbe d'étalonnage). Voir TP sur le dosage conductimétrique à venir.



#### 3. Dosages directs ou destructifs. (Voir TP sur l'anti mousse)

Elles consistent à faire réagir la solution à doser contenant le réactif à titrer avec une solution contenant le réactif titrant (réactif dont on connaît la concentration).

Le choix d'une réaction de dosage doit satisfaire à trois exigences. Elle doit être:

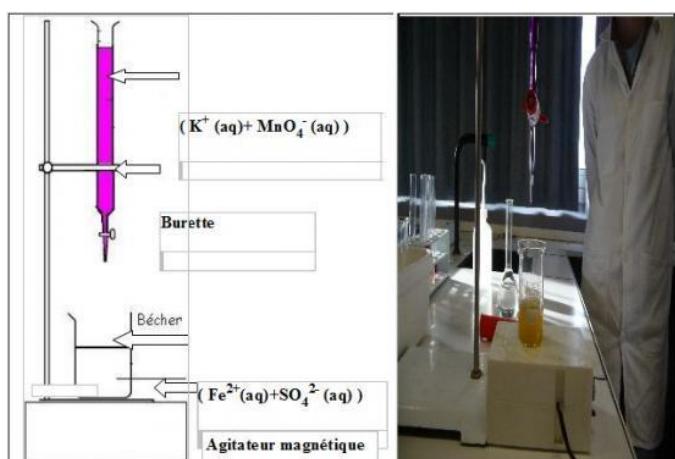
- univoque (non parasitée par une autre réaction ayant les mêmes réactifs mais des produits différents),
- totale (disparition d'au moins l'un des réactifs mis en présence),
- rapide (parvenir à son terme instantanément ou dans un délai très bref).

### II. Premier exemple: Dosage des ions fer (II) par une solution contenant des ions permanganate en milieu acide.

#### 1. Dispositif

Un volume connu (prélevé à la pipette jaugée) de la solution contenant l'espèce à titrer (solution contenant les ions  $\text{Fe}^{2+}$ ) est, en général, placé dans un bécher.

La solution titrante (solution de permanganate de potassium acidifiée) est, en général, placée dans la burette graduée (burette de Mohr).



## 2. Tableau d'avancement de la réaction de dosage.

Ce tableau est dressé en supposant que nous avons placé un volume  $V_1$  de solution d'ion fer (II) à la concentration cherchée  $C_1$ . Et, à l'aide de la burette graduée, nous avons versé un volume  $V_2$  de solution titrante acidifiée d'ions permanganate, de concentration connue  $C_2$ .

Dans ce tableau d'avancement nous ne faisons figurer que l'espèce titrante  $MnO_4^-$  et l'espèce titrée  $Fe^{2+}$ . Nous n'avons plus fait figurer la mention (aq) qui surcharge les écritures. Il n'en reste pas moins que les espèces sont en solution, donc hydratées.

Equation de la réaction	$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$	
Etat initial (mol)	$n(MnO_4^-)_0 = C_2 V_2$	$n(Fe^{2+})_0 = C_1 V_1$
Etat à la date t l'avancement est $x$	$n(MnO_4^-) = n(MnO_4^-)_0 - x$	$n(Fe^{2+}) = n(Fe^{2+})_0 - 5x$
Etat final (mol) l'avancement est $x_{max}$	$n(MnO_4^-)_f = n(MnO_4^-)_0 - x_{max}$	$n(Fe^{2+})_f = n(Fe^{2+})_0 - 5x_{max}$

## 3. Notion d'équivalence.

L'examen de l'état final dans le tableau d'avancement permet de dégager trois situations différentes.

### 1. Les ions permanganates constituent le réactif limitant (alors: $n(MnO_4^-)_f = 0$ ).

$$n(MnO_4^-)_0 - x_{max} = 0 \Rightarrow x_{max} = n(MnO_4^-)_0 \Rightarrow x_{max} = C_2 V_2$$

$$\text{et } n(Fe^{2+})_0 - 5x_{max} > 0 \Rightarrow n(Fe^{2+})_0 > 5x_{max} \Rightarrow n(Fe^{2+})_0 > 5n(MnO_4^-)_0$$

### 2. Les ions fer (II) constituent le réactif limitant (alors: $n(Fe^{2+})_f = 0$ ).

$$n(Fe^{2+})_0 - 5x_{max} = 0 \Rightarrow 5x_{max} = n(Fe^{2+})_0 \Rightarrow x_{max} = \frac{n(Fe^{2+})_0}{5}$$

$$\text{et } n(MnO_4^-)_0 - x_{max} > 0 \Rightarrow n(MnO_4^-)_0 > x_{max} \Rightarrow n(Fe^{2+})_0 < 5n(MnO_4^-)_0$$

### 3. L'espèce titrante et l'espèce titrée ont été mélangées dans les proportions stoechiométriques.

Il s'agit de la situation très particulière qui nous permet de déterminer la concentration  $C_1$  recherchée. Cette situation est appelée: **équivalence**.

L'équivalence est atteinte lorsque les réactifs (espèce titrée et espèce titrante) ont été mélangés dans les proportions stoechiométriques.

d'après ce qui précède, à l'équivalence, il y a changement de l'espèce limitante. Avant l'équivalence, l'espèce limitante est l'espèce titrante. Après l'équivalence, l'espèce limitante est l'espèce titrée.

L'équivalence se traduit donc par:

$$\begin{cases} n(MnO_4^-)_0 - x_{eq} = 0 \\ n(Fe^{2+})_0 - 5x_{eq} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} n(MnO_4^-)_0 = x_{eq} \\ n(Fe^{2+})_0 = 5x_{eq} \end{cases} \Rightarrow n(Fe^{2+})_0 = 5n(MnO_4^-)_0$$

A partir de cette dernière relation traduisant l'équivalence on en déduira la concentration cherchée:

$$n(\text{Fe}^{2+})_0 = 5n(\text{MnO}_4^-)_0 \Rightarrow C_1 V_1 = 5 C_2 V_{2\text{éq}} \Rightarrow C_1 = \frac{5 C_2 V_{2\text{éq}}}{V_1}$$

où  $V_{2\text{éq}}$  représente le volume de la solution titrante versé à l'équivalence.

#### 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:** Le réactif limitant est la solution titrante. Ce réactif limitant disparaît totalement et sa couleur (violet) disparaît donc aussi. La couleur de la solution dans le bécher est donc celle de la solution titrée (vert pâle) à laquelle s'ajoute la couleur des espèces produites (rouille très pâle pour  $\text{Fe}^{3+}$  et quasi incolore pour  $\text{Mn}^{2+}$ ). La solution dans le bécher est **pratiquement rouille très pâle**.
- **Après l'équivalence:** Le réactif limitant est la solution titrée. Ce réactif a totalement disparu et sa couleur (vert pâle) aussi. La couleur de la solution dans le bécher est donc celle de la solution titrante (**violet**). Les couleurs des espèces produites sont beaucoup moins intenses que le violet.
- **L'équivalence** est donc repérée, à une goutte près, par l'**apparition de la teinte violet persistant** de la solution titrante.

#### 4. Précision du dosage.

Lorsque la recherche d'une concentration résulte d'une série de  $n$  dosages, la meilleure estimation de la valeur de la concentration cherchée est la moyenne  $C$  des valeurs obtenues pour chaque dosage.

$$\left[ C - 2 \frac{\sigma}{\sqrt{n}}, C + 2 \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \right]$$

Un encadrement (à 95% de chance) de la valeur réelle de la concentration  $C$  cherchée est alors où  $\sigma$  est l'écart type de cette série de  $n$  mesures.

L'écart type  $\sigma$  est une grandeur statistique caractérisant la dispersion des mesures. Il est donné par la calculette ou

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(C_i - C)^2}{n}}$$

par les tableurs:

$$\frac{2\sigma}{\sqrt{n}}$$

Le nombre de chiffres significatifs à conserver pour exprimer la concentration  $C$  dépend de la valeur du quotient