

LC 6 - Dosages

Niveau : Terminale STL

Prérequis :

Equilibre chimique, bilan de matière

Réaction acide-base, Red-Ox

Conductimétrie, pH-métrie, indicateurs colorés

Calculs d'incertitude

Bibliographie :

- Micromega Physique-Chimie Tle S enseignement spécifique, éd. 2012
- J'intègre PCSI Chimie, DUNOD

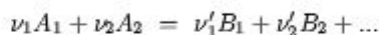
Contents

1	Réaction de titrage	2
1.1	Principes	2
1.2	Propriétés	2
2	Dosages directs	3
2.1	Dosage par conductimétrie	4
2.1.1	Réaction de titrage	4
2.1.2	Protocole expérimental	4
2.1.3	Résultats et exploitation	5
2.2	Dosage par pH-métrie	5
2.2.1	Résultats et exploitations	6
3	Dosage indirects - Dosage par excès	7
3.1	Réaction de titrage	7
3.2	Protocole expérimental	7
3.3	Résultats et exploitations	8
4	Dosage par étalonnage - Spectrophotométrie	8
4.1	Protocole expérimental	9
4.2	Résultats et exploitations	9
5	Conclusion	9

1 Réaction de titrage

1.1 Principes

Un **titrage** est une opération qui permet de déterminer la quantité de matière d'un composé (noté A_1) dans une solution donnée à partir de la mesure de la quantité de réactif (noté A_2) qui réagit avec lui de façon totale et rapide. Le bilan de la réaction totale s'écrit :



On note **solution titrée** la solution contenant l'espèce A_1 la solution analysée.

On note **solution titrante** la solution contenant le réactif A_2 ajouté pour effectuer la réaction.

L'objectif d'un titrage est de repérer expérimentalement l'**équivalence du titrage**, c'est à dire une mise en présence des espèces A_1 et A_2 en proportion stoechiométrique.

On a alors la relation :

$$\frac{n(A_1)_0}{\nu_1} = \frac{n(A_2)_q}{\nu_2}$$

où $n(A_1)_0$ est la quantité de matière A_1 initiale et $n(A_2)_q$ la quantité de matière A_2 ajoutée pour obtenir l'équivalence.

Dans le cadre d'une solution aqueuse, on obtient la concentration avec l'équation : $n(A_1)_0 = c_1 \nu_0$ où c_1 est la concentration de la solution titrée et ν_0 le volume initial de cette même solution.

1.2 Propriétés

Une réaction de titrage doit être **rapide**, **totale** et l'équivalence doit être **facilement détectable**. On rencontre en général :

- l'apparition, disparition ou modification de couleur du milieu.
- une rupture de pente dans l'évolution d'une grandeur physique mesurable tracée en fonction du volume de solution titrante ajoutée. (ex : conductimétrie)
- une pente maximale dans l'évolution d'une grandeur physique mesurable tracée en fonction du volume de solution titrante ajoutée. (ex : pH-métrie)

La solution titrée doit être **suffisamment diluée** pour suivre la loi de Kohlrausch, soit des concentrations de l'ordre $10^{-4} - 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

On mesure usuellement le volume équivalent, qui, comme toute mesure expérimentale, est entaché d'erreurs. L'incertitude sur le volume s'exprime :

$$\Delta \nu = \sqrt{(\Delta \nu(\text{initial}))^2 + (\Delta \nu(\text{final}))^2}$$

On note :

- l'incertitude liée à la verrerie de laboratoire : $\Delta \nu_{\text{verrerie}}$ (ex : pour une burette de classe A $\Delta \nu_{\text{verrerie}} < 0.2\%$)
- l'incertitude de lecture correspondant à une demi-graduation sur la verrerie utilisée $\Delta \nu_{\text{lecture}}$
- l'incertitude liée au fait que le volume de titrant est délivré à la goutte près $\Delta \nu_{\text{goutte}}$

On a donc :

$$\Delta \nu = \sqrt{(\Delta \nu_{\text{lecture}})^2 + (\Delta \nu_{\text{verrerie}})^2 + (\Delta \nu_{\text{lecture}})^2 + (\Delta \nu_{\text{goutte}})^2}$$

Burette de classe B → erreur inférieur à 0,5%
0,05 ml pour la goutte

2 Dosages directs



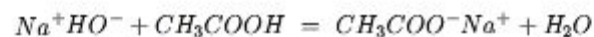
Figure 1 – Matériel de mesure, burette, conductimètre et bécher

2.1 Dosage par conductimétrie

2.1.1 Réaction de titrage

Le vinaigre est une solution aqueuse contenant de l'acide éthanóique CH_3COOH , aussi appelé acide acétique. Le degré d'acidité d'un vinaigre correspond à la masse d'acide éthanóique contenue dans 100 g de vinaigre. Les vinaigres du commerce ont un degré d'acidité de l'ordre de 6 à 8°.

L'équation de la réaction s'écrit :



On prend soin de noter les contre-ions afin d'éviter de potentielles erreurs.

On écrit le tableau d'avancement de la réaction :

	Na^+	HO^-	$+ CH_3COOH$	$- H_2O$	$+ Na^+$	CH_3COO^-
Etat initial	$c\nu$	$c\nu$	$c_1\nu_0$	solvant	$c\nu$	0
Etat final ($\nu < \nu_{eq}$)	$c\nu$	0	$c_1\nu_0 - c\nu$	solvant	$c\nu$	$c\nu$
Etat final ($\nu = \nu_{eq}$)	$c\nu$	0	0	solvant	$c\nu$	$c\nu_{eq}$
Etat final ($\nu > \nu_{eq}$)	$c\nu$	$c\nu - c_1\nu_0$	0	solvant	$c\nu$	$c_1\nu_0$

On cherche à déterminer c_1 .

2.1.2 Protocole expérimental

On commence par effectuer une dilution du vinaigre :

Prélever 10 mL de la solution mère de vinaigre avec une pipette jaugée de 10 mL préalablement rincée avec la solution mère ; les introduire dans une fiole jaugée de 100 mL rincée à l'eau distillée. Ajouter de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et homogénéiser la solution en agitant.

On procède ensuite au titrage de la solution :

- On prélève 10,0 mL de cette solution diluée qu'on introduit dans un bécher. Plonger la cellule de conductimétrie dans ce bécher.
- On ajoute un volume d'eau distillée mesurée à l'éprouvette gradué afin de complètement immerger la cellule.
- Remplir une burette graduée d'une solution de soude de concentration $c = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Ajouter la soude à la solution titrée millilitre par millilitre. Mesurer la conductivité à l'aide d'un conductimètre préalablement étalonné après chaque ajout.

On dilue le vinaigre pour travailler avec une solution pas trop concentrer. Conductimètre étalonné au préalable.

2.1.3 Résultats et exploitation

On obtient alors la conductivité de la solution en fonction du volume de soude ajouté :

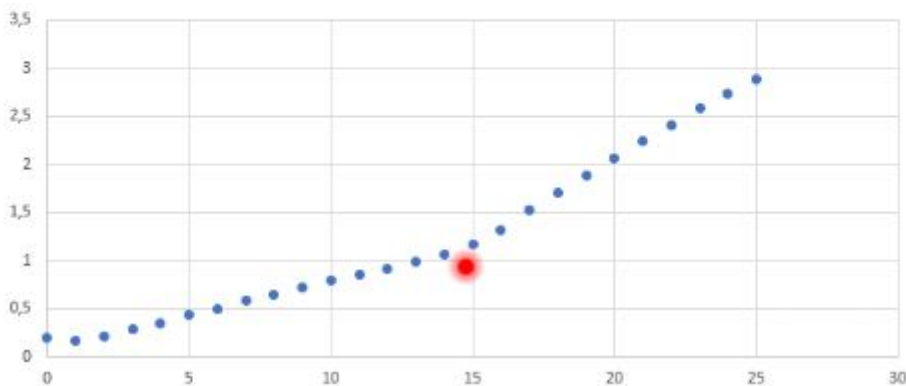


Figure 2 – Conductivité de la solution en fonction du volume de soude

On observe bien une cassure de pente et on relève un volume équivalent à 14,3 mL de soude.

On peut alors calculer la concentration en acide éthanóique de la solution :

$$c_1 = \frac{c \times \nu_{eq}}{\nu_0} = \frac{0,1 \times 14,3}{10} = 0,143 \text{ mol.L}^{-1}$$

La solution ayant été diluée 10 fois, la concentration du vinaigre en acide éthanóique est $1,43 \text{ mol.L}^{-1}$. On donne la masse molaire de l'acide éthanóique : $M_{CH_3COOH} = 60 \text{ g.mol}^{-1}$ et on obtient la masse d'acide dans 1000 g de vinaigre blanc :

$$m_{CH_3COOH} = 85,8 \text{ g}$$

Soit un degré de 8,58.

$\rho = m/V$

2.2 Dosage par pH-métrie

Cette manipulation peut être effectuée en parallèle de la précédente en ajoutant la cellule d'un pH-mètre étalonné dans le bécher. Le protocole expérimental est identique. On peut omettre les contre-ions dans la réaction.

Dans notre cas, le confinement m'a forcé à obtenir des données indépendamment et les résultats diffèrent de ceux obtenus par conductimétrie. On a cette fois un volume initial de solution diluée de 20,0 mL.

2.2.1 Résultats et exploitations

On obtient l'évolution du pH en fonction de la quantité de soude ajoutée :

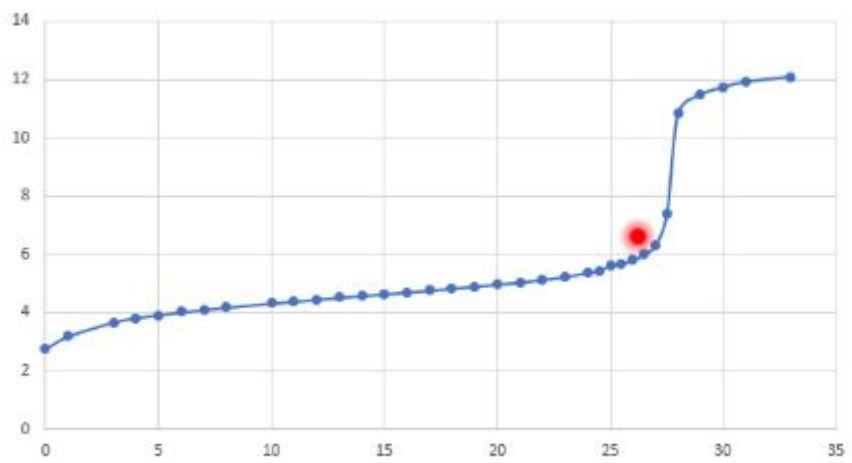


Figure 3 – Evolution du pH en fonction du volume de soude

On observe une pente importante aux alentours de 27 mL, afin de déterminer le volume équivalent avec précision on peut tracer la dérivée de la fonction ci-dessus :

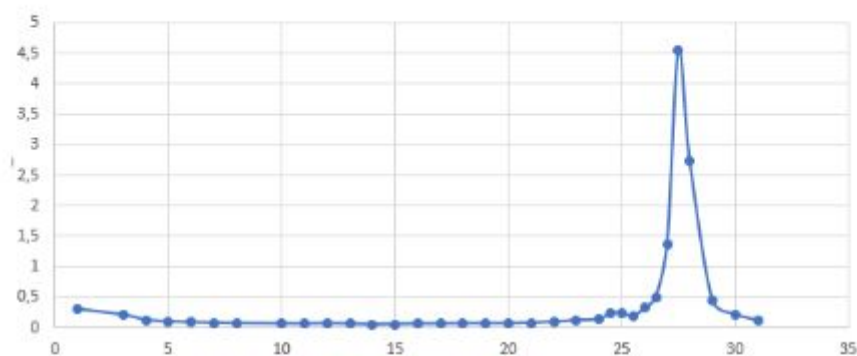


Figure 4 – dérivée de la fonction $\text{pH}=f(v)$

On obtient alors un volume équivalent : $\nu_{eq} = 27.3 \text{ mL}$ Soit une concentration :

$$c_1 = \frac{0.1 \times 27.3}{20} = 0.137 \text{ mol.L}^{-1}$$

La solution a ici aussi été diluée 10 fois, on obtient donc, au final, une masse d'acide dans 1000 g de vinaigre blanc :

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 82.2 \text{ g}$$

Méthode de dosage directe.

3 Dosage indirects - Dosage par excès

On propose ici de doser le jus d'un fruit afin d'obtenir sa teneur en vitamine C. La vitamine C ne peut pas être titrée directement, on utilise donc un dosage indirect. On introduit une espèce qui va réagir avec la vitamine C (ici le diiode) en excès puis titrer ce qui reste du diiode après réaction.

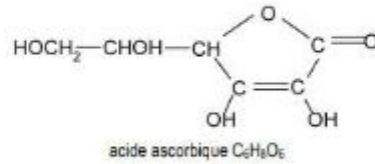
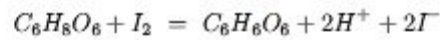


Figure 5 – La vitamine C, aussi appelée acide ascorbique

3.1 Réaction de titrage

On a deux réactions Red-Ox, la première entre la vitamine C et le diiode, la deuxième entre l'excès de diiode et des ions thiosulfates ($S_2O_3^{2-}$) :



3.2 Protocole expérimental

- On presse une orange et on filtre le jus à travers une gaze
- On prélève 5,0 mL du jus filtré et on l'introduit dans un bécher
- On ajoute 10,0 mL de solution de diiode de concentration $c_1 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- Mélanger et attendre 5 min afin de s'assurer que la réaction soit totale
- Remplir la burette avec une solution de thiosulfate de concentration $c_2 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- On relève le pH à l'aide d'un pH-mètre en ajoutant du thiosulfate millilitres par millilitres.

On va titrer le diiode en excès. Celui qui n'aura pas réagi avec l'acide ascorbique. On tire avec le thiosulfate. Attention, nécessite deux fois plus de thiosulfate. Ce qui serait bien c'est de tracer un graphique de suivi.

3.3 Résultats et exploitations

NB : Je n'ai pas réussi à obtenir de données satisfaisantes ici, on se contentera du volume équivalent obtenu pour le jus d'une orange.

On obtient alors un volume équivalent $\nu_{2eq} = 12.4 \text{ mL}$.

Dans la première réaction, le diiode est en excès. Autrement dit, si l'on a introduit une quantité n_0 de vitamine C et une quantité n_1 de diiode. Il reste alors $n_1 - n_0$ moles de diiodes pour réagir avec le thiosulfate. On peut donc écrire l'équation :

$$n_{2eq} = 2(n_1 - n_0)$$

Ce qui donne, avec les concentrations :

$$c_2 \nu_{2eq} = 2(c_1 \nu_1 - c_0 \nu_0)$$

Soit :

$$c_0 = \frac{2c_1 \nu_1 - c_2 \nu_{2eq}}{2\nu_0}$$

Après application numérique :

$$c_0 = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

La masse molaire de la vitamine C est $M_{C_6H_8O_6} = 176 \text{ g.mol}^{-1}$

Soit $C_{C_6H_8O_6} = 0.67 \text{ g.L}^{-1}$

Quantité satisfaisante. Apport journalier = 112 mL de jus d'orange (orange pressé). Ce qui est intéressant c'est de comparer avec le jus commercial.

4 Dosage par étalonnage - Spectrophotométrie



Figure 6 – Spectrophotomètre

Le dosage spectrophotométrique utilise l'absorption de la lumière à travers une solution pour déterminer la concentration des espèces chimiques la constituant.

On propose ici de mesurer la quantité de cuivre dans une pièce de 5 centimes d'euros.

Ce qui est bien c'est que cette méthode est non destructive.

4.1 Protocole expérimental

Dans un premier temps, on prépare une solution d'ions Cu^{2+} faisant réagir une pièce de 5 centimes avec de l'acide nitrique suivant la réaction :



On note la présence de monoxyde d'azote.

- Faire le blanc du spectrophotomètre.
- On dépose une pièce de 5 centimes dans un erlenmeyer sous hotte et on met en fonctionnement la ventilation.
- Equipé d'EPI, verser dans l'erlenmeyer 20 mL d'une solution d'acide nitrique de concentration $c = 7 \text{ mol.L}^{-1}$
- Récupérer la solution une fois la pièce oxydée. Transférer cette solution dans une fiole jaugée de 100 mL et compléter avec de l'eau distillée.
- Placer la fiole dans le spectrophotomètre et mesurer l'absorbance à 800 nm.

$NO_{(g)} \rightarrow$ Monoxyde d'azote toxique !

Cœur de la pièce constituée de fer. Cuivre uniquement sur le tour.

Pourquoi 800 nm ? Absorbance max de Cu^{2+} alors que les ions fer presque nul.

4.2 Résultats et exploitations

On donne une courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration des ions de cuivre et de la masse de l'échantillon de cuivre.

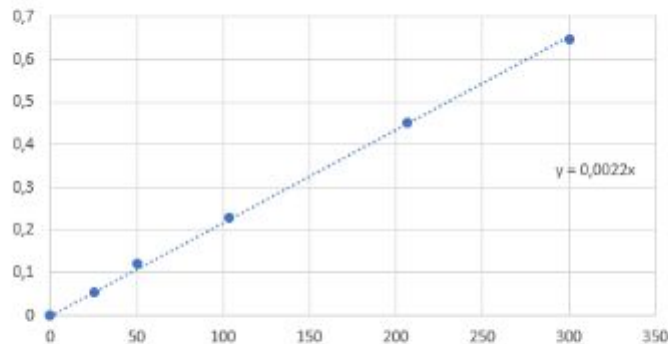


Figure 7 – Absorption en fonction de la masse de l'échantillon de cuivre

Le spectrophotomètre nous donne une absorbance de 0.575 pour l'échantillon obtenu avec la pièce.

On a donc une masse de cuivre $m_{Cu} = 261 \text{ mg}$ dans une pièce de cuivre.

Une pièce de 5 centimes pèse 393 mg, il y a donc 66,4% de cuivre dans une pièce.

Solution étalon => cuivre pur en solution aqueuse

5. Conclusion

Quatre méthodes très utilisées

Questions/Remarques :

- Une réaction de dosage doit être une réaction totale/rapide ?

Unique

- Dosage simultanée en conductimétrie et pH-métrie ? Ajout ?

Conductimétrie $\Rightarrow \text{cm}^3 \text{ par cm}^3$

Alors que pH-métrie faut ralentir à la zone du virage.

Donc on évite de les faire en simultané.

- Autre erreur que l'erreur sur le volume sur le matériel lors d'un titrage?

Erreur sur les appareils de mesures (erreur systématique, donc pas trop d'influence vu que toutes nos mesures ont la même)

Erreur de lecture.

- Le conductimètre fonctionne sur quel principe ? Comment ?

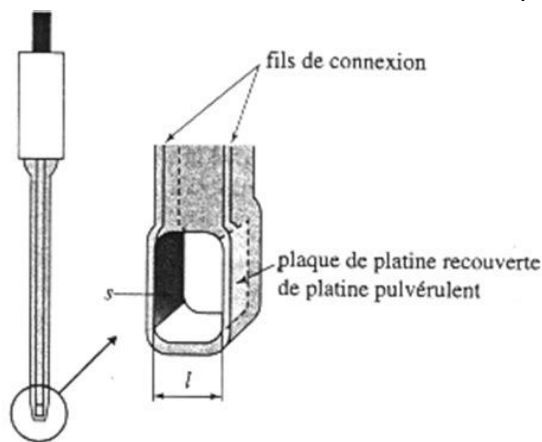


Schéma d'une cellule conductimétrique.

$S/l = \text{constante de cellule} = k$

On mesure la conductance $G = \sigma \cdot k$ (siemens)

On plonge la cellule conductimétrique dans HCl (concentration donnée).

On mesure également la $T^\circ\text{C}$ \rightarrow Tableau avec constante de cellule, nous donne la bonne conductivité à rentrer dans le conductimètre.

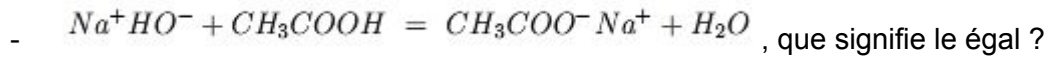
- Pourquoi étalonne-t-on le conductimètre ?

Ici on a pas besoin de l'étalonner.

- Pourquoi ce n'est pas utile ici et quand est-ce que l'on doit obligatoirement le faire ?

Dosage on étalonne pas, car nous ce qu'on veut c'est l'évolution au cours du titrage, même si la constante de cellule n'est pas réglée comme il faut, elle reste la même pendant le dosage.

On étalonne si on veut une valeur de conductivité précise et trouver une concentration et une solubilité d'une espèce ; de plus cela permet de s'abstenir de la constante de cellule et d'avoir σ directement.



égal signifie que la réaction se fait dans les deux sens.

→ simple flèche → pas mettre de égal car la réaction est TOTALE !!

- Quelle est l'unité de nu ?

Quantité de matière massique = masse.

- De quoi dépend la quantité de matière ?

De la concentration.

- Quel précaution doit-on prendre quand on fait un dosage ... ?

Dilution ?

- Que prend-t-on comme solution titrante ? Volume équivalent cohérent ?

On choisit la concentration du titrant de façon à avoir le volume équivalent dans le bas de la burette utilisé pour le titrage afin d'avoir assez de point, d'être précis et d'avoir le moins de gaspillage possible.

- Donner deux raisons qui font qu'il faut travailler en solution diluée en conductimétrie?

- La loi de Kohlrausch est valable en solution diluée

→ lambda est appelée conductivité électrique molaire de la solution. Il s'agit de la loi de migration des ions obtenue en supposant que chaque ion se comporte comme s'il était seul, ce qui suppose que la solution soit *suffisamment diluée* pour que les interactions entre ions puissent être négligées.

- Prendre une solution diluée afin de négliger l'effet de dilution.

- $a = \gamma \cdot c / c_0$. en solution diluée → $\gamma = 1$.

activité = concentration en solution diluée.

$\sigma = \lambda \cdot c$

- Rincer le bécher avec la solution à doser ?

Non on ne rince pas le bécher !!!! surtout pas c'est la pipette qui est rincée avec la solution à prélever.

La solution à doser est mise dans un bécher rincé à l'eau.

courbe plate → acide faible ou base faible. car pH arrivé et équivalence très similaire donc saut peu visible.

Privilège dosage conductimétrique plutôt que pH-métrie dans ce cas.

- Pourquoi on ne retrouve pas le bon degré pour le vinaigre ?

La densité du vinaigre est un peu supérieure à celle de l'eau.

densité du vinaigre → 1,01 kg/m³.

- Volume équivalent, il n'y a rien qui vous choque ? Les burettes du labo font combien ?

25 mL dans les labo donc pas très judicieux d'avoir 27 mL.

Toujours savoir le volume équivalent avant de manière à ce qu'il soit compris dans les 25 mL (dans le milieu voir vers la fin).

MSP!!

- Expliquer ce qu'est la conductance ?

La conductance électrique est la capacité d'un corps, soumis à une différence de potentiel, à laisser passer une certaine quantité de courant électrique. La conductance électrique est une représentation de la capacité d'un corps à laisser passer le courant. Elle est donc l'inverse de la résistance en tenant **en compte la surface de la cellule**. C'est en S (Siemens).

- Qu'est-ce que la conductivité ?

La conductivité électrique caractérise l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement et donc permettre le passage d'un courant électrique. C'est en S/m.

- Quelle est l'influence de la température haute sur la conductivité ?

La conductivité augmente avec la température. Les ions sont plus mobiles, les molécules s'agitent plus et la couche d'hydratation diminue (=plus mobile).

- Comment retrouver la conductivité ionique molaire par la théorie ? avec la loi de Kohlrausch.

- Comment faire une gamme étalon ? Pourquoi avoir choisi cette longueur d'onde ?

On regarde les couleurs de la concentration la plus élevée et la plus faible afin de vérifier que la solution de dakin soit bien dans la gamme étalon. On se place au maximum d'absorbance pour avoir la meilleure réponse possible.

- Quelles précautions faut-il prendre pour un spectrophotomètre ?

Prendre les cuves du bon côté (côté striée). Il faut aussi faire le blanc : on utilise le solvant de la solution afin de l'éliminer du spectre du résultat.

- Est-ce qu'on peut toujours utiliser des cuves en plastique ?

Il existe des cuves en verre et des cuves en quartz. (Beaucoup plus cher). Le plastique absorbe en UV donc on peut utiliser le plastique ici. On choisit les cuves en fonction de la gamme d'étude. Au lycée on utilise surtout des longueurs d'onde du visible et donc le plastique est la meilleure solution en termes de fonctionnalité-prix.

- Domaine du visible ? Entre 400 et 800 nm.

- On peut travailler à quelle concentration ?

Pas trop élevée pour ne pas saturer l'appareil sinon on perd en linéarité de la courbe d'étalonnage. Il faut chercher des concentrations qui permettent d'avoir des absorbances d'environ 1,5.

- Epsilon de la loi de Beer Lambert ? coefficient d'extinction molaire.

- C'est quoi la théorie de la spectroscopie UV visible ?

Basé sur les transitions électroniques (π - π^*).

- Qu'est-ce qui fait qu'une espèce chimique absorbe ?

les molécules absorbent des photons qui leur permettent de changer de niveau d'énergie.

- Qu'est ce qui est important dans une dilution ?

Il faut qu'elle soit dans la gamme d'étalonnage.

- A quoi est dû les pluies acides ?

les oxyde de soufre et d'azote (NOx). Ces polluants réagissent dans l'atmosphère avec le dioxygène et l'eau pour former respectivement de l'acide sulfureux H_2SO_3 et de l'acide nitrique HNO_3 . D'autres acides peuvent intervenir dans une moindre mesure : acide chlorhydrique, acide fluorhydrique, ammonium, acide formique, acide acétique...

- Pollution du CO_2 dans l'océan ?

Le CO_2 se dissout en trop grande quantité et cela acidifie les océans.

1. Quelle est l'intérêt entre réaliser un dosage de Mohr et un dosage conductimétrique ?
Dosage conductimétrique bcp plus précis et plus facile à mettre en œuvre. Dosage de Mohr difficile de voir la fin du dosage, si on met trop ça peut précipiter trop vite, et faut voir du rouge dans le jaune, chromate dangereux.
2. Quelle est la limite de détection des ions chlorures par le dosage de Mohr ? Faire des solutions de NaCl, on dilue plusieurs fois et on regarde si on a tjrs quelque chose pour chaque solution.
3. Comment expliquer le calcul de la pente des courbes ? Loi de Kohlrausch : $\sigma = \sum(\lambda \cdot C)$
4. Que veut dire rho vinaigre ? c'est la masse volumique du vinaigre.
5. Que faire pour calculer la conductance ? $R = \rho \cdot l / S$ à $G = 1/R$
6. Vous conseillez quoi à des gens qui font des travaux pratiques pour retrouver la constante de la cellule ? On prend un truc de concentration connue. Elle varie en fonction de l'âge de la cellule conductimétrique.
7. Types d'erreurs d'incertitudes ? Erreur liée à la manipulation et erreur aléatoire
8. Comment traite-t-on les erreurs aléatoires ?
9. Comment vont se répartir les erreurs à partir de la valeur absolue ; vraie ? Une gaussienne. Pourquoi ? Toutes les erreurs aléatoires sont selon une gaussienne. Distribution statistique qui suit une distribution normale.
10. Qu'est-ce que l'on peut définir grâce à la gaussienne ? L'écart type de la mesure.
11. Quels sont les chiffres significatifs dans vos mesures ? Si on a 3 CS : 2 chiffres certains et un incertain.
12. Qu'est-ce qu'un indicateur coloré ? Bleu de thymol ? Qu'est-ce qu'il fait qu'il change de couleurs ? Pas la même structure en milieu acide ou basique
13. Idée de changement de structure moléculaire ?
14. Si on devait faire une manip avec de la spectrophotométrie dans le cadre de chimie et développement durable ?
15. De quoi dépend la conductivité ionique limite ? Température, concentration (c'est pour ça qu'on essaie de garder des concentrations assez faibles pour ne pas gêner le mouvement des ions).

Éviter de trop frotter les cellules du conductimètre, toucher mais pas frotter pour ménager l'appareillage.

- Vinaigre est frelaté, qu'est ce que c'est ? Quelle est la conséquence, comment le détecter ?

Vinaigre dans lequel on a ajouté de l'acide chlorhydrique dedans. On a deux sauts de pH : si elle est très présent alors on le verra bien sinon petite variation, petit virage bien avant le saut de de l'acide faible.

Vinaigre frelaté : Être altéré, gâté par le mélange d'autres produits.

Contextualisation : Vous êtes inspecteur à la direction générale de la répression des fraudes et on vous a averti d'une éventuelle falsification du titre d'un vinaigre commercialisé. En effet, l'industriel, afin d'économiser son produit, y ajouterait du chlorure d'hydrogène en trop grande quantité. Vous êtes tenu de vérifier les accusations de votre source.

· Manipulation 1 : Dosage du vinaigre frelaté par NaOH, suivi pH-métrie

Matériel :

-vinaigre frelaté (Une concentration de HCl dans du vinaigre à 6°)

-soude C=0,1 mol/L

-sonde pH-métrie

Protocole :

Diluer 10 fois la solution de vinaigre. Prélever 10 mL de la solution mère de vinaigre avec une pipette jaugée de 10 mL préalablement rincée avec la solution mère ; les introduire dans une fiole jaugée de 100 mL que l'on aura rincée à l'eau distillée et contenant initialement de l'eau distillée. Ajouter de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et homogénéiser la solution en agitant.

Prélever 10 mL de la solution diluée et réaliser le dosage potentiométrique par une solution de soude.

Tracer sur regressi $\text{pH} = f(\text{Versé})$ à deux sauts de pH

HCl = acide fort à réaction prépondérante à première équivalence

CH₃COOH = acide faible à deuxième équivalence

$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- + \text{Na}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+$

1er Veq = volume pour doser HCl

A l'eq : $n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{OH}^-) \rightarrow C(\text{H}_3\text{O}^+) = C(\text{OH}^-) \text{Veq1} / V(\text{H}_3\text{O}^+)$

2^{ème} Veq -Veq1 = volume pour doser acide acétique

A l'eq : $n(\text{OH}^-) = n(\text{CH}_3\text{COOH}) \rightarrow C(\text{CH}_3\text{COOH}) = C(\text{OH}^-)(\text{Veq2} - \text{Veq1}) / V(\text{CH}_3\text{COOH})$

Dans les deux cas, prendre en compte la dilution à *10

Pour avoir le degré du vinaigre = masse d'acide acétique dans 100g de vinaigre

Densité du vinaigre = 1 environ

$d = r(\text{CH}_3\text{COOH}) / r(\text{eau}) \rightarrow r(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1 \times 1 = 1 \text{ kg/L}$

$r = m/V = 100 \cdot 10^{-3} / V = 1 \rightarrow V = 100 \text{ mL}$

$m(\text{CH}_3\text{COOH}) = C(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V \cdot M (= 60 \text{ g/L}) = \dots \text{ g}$ à correspond au degré.

Degré vinaigre frelaté :

$m(\text{HCl}) = M \cdot C(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot V =$

$m = m_{\text{CH}_3\text{COOH}} + m_{\text{H}_3\text{O}^+} = \dots \text{ g}$ à °

- Comment on obtient le vinaigre ?

Oxydation de l'alcool en acide par l'oxygène.

- Calculer le volume molaire dans les conditions de votre expérience ?
- A quelle condition a-t-on un volume molaire de 22,4 ? A 0°C.
- Concentration massique dans le nouveau programme de seconde ? oui. Sous quel nom ? **concentration en masse**. Concentration molaire ? non, en 1^{ère} (concentration en mol).
- Effet de la dilution sur les courbes de titrage ? tasse les courbes mais pas d'incidence sur le volume équivalent.
- Notation de la concentration ? C ou **crochets** ? Il faut utiliser les crochets
- Degré du vinaigre ?
6°

○ Pourquoi ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique dans le dosage du peroxyde d'hydrogène ? pour apporter les ions H⁺ et ainsi que la réaction se produise

○ Comment expliquer ce que c'est un demi-équation aux élèves ? c'est ce qui se passe dans le bécher ? ce sont des réactions chimiques ?

Non c'est simplement une notation afin d'écrire l'équation bilan plus facilement.

○ C'est quoi la formule de l'écart relatif ?

$E_r = V_{\text{théo}} - V_{\text{exp}} / V_{\text{théo}}$

- C'est quoi les classes de la verrerie ? A (plus précis) et B
- Peut-on remplacer l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique ? non car couple Cl₂/Cl⁻ qui va faire un complexe ?
- Quelle est l'unité de la conductivité ? S/m
- Et de la conductivité ionique molaire ? S.m²/mol. Elle dépend de la nature de l'ion et de la température de la solution.
- Quelle est la loi de Kohlrausch ?

On peut l'utiliser sous réserve d'avoir une solution très diluée à <10 mmol/L

○ A quoi sont dues les imprécisions lors du dosage ?

Il y a des erreurs évitables (lecture, manipulation..) et les erreurs inévitables (concentration constructeur, verrerie..)

○ Sur la burette, il y a deux lectures ou une ? Deux, une au niveau du 0, et une au niveau de la lecture du volume.

○ Comment retrouver le pKa d'un couple grâce à la lecture de la courbe ?

pH = pKa lorsque l'on est à V_{eq}/2 car :

$K_a = \frac{(\text{CH}_3\text{COO}^-)(\text{H}_3\text{O}^+)}{(\text{CH}_3\text{COOH})}$ or à $V_{eq}/2$, on est à la moitié de l'équivalence donc $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO}^-$
Donc $K_a = (\text{H}_3\text{O}^+)$
 $\text{p}K_a = -\log K_a = \text{pH}$

○ Comment fonctionne un pH-mètre ?

Le pH-mètre est un appareil permettant de mesurer le pH d'une solution. Il est constitué de deux éléments : un boîtier électronique qui affiche la valeur du pH et une électrode qui mesure cette valeur.

Le fonctionnement du pH-mètre est basé sur le rapport entre la concentration en ions H_3O^+ et la différence de potentiel électrochimique qui s'établit dans l'électrode de verre. En général cette électrode est une électrode combinée, c'est-à-dire qu'elle est constituée de deux électrodes : une dont le potentiel est connu et constant et l'autre dont le potentiel varie avec le pH. Le potentiel entre ces deux électrodes est nul à $\text{pH}=7$. On peut alors déterminer la valeur du pH par corrélation car la différence de potentiel entre les deux électrodes évolue proportionnellement au pH.

- Titrage impossible pour potassium et calcium ?

Certains ions ne sont pas titrable ??

- La vitamine C ne peut pas être doser directement ?

Si on peut et cela marche bien.

- Comment on détecte l'équivalence avec le dosage indirecte ?

Le diiode est coloré, on observe la décoloration de la solution à l'équivalence.

On peut utiliser de l'empois d'amidon pour mieux voir l'équivalence.

- Est-ce que I_2 est soluble en solution aqueuse ?

Non car c'est une espèce non polaire. Eau solvant polaire

Elle est sous forme de I_3^- dans l'eau.

1. Pourquoi diluer l'eau de Javel ? **question de sécurité**

2. Décrire la réaction de décomposition de l'eau de Javel ?

3. Définition d'un oxydant ? $\text{Ox} + e^- \rightarrow \text{Red}$. Un oxydant est une espèce capable de céder des électrons. Un réducteur est une espèce capable de céder des électrons.

4. Définition d'une réaction d'oxydoréduction ? $\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 \rightarrow \text{Red}_1 + \text{Ox}_2$

5. Hypochlorite (OCl^-) est oxydant ou réducteur ? **c'est un réducteur.**

6. Cl dans hypochlorite à quel degré d'oxydation ? **+1.**

7. Comment montrer que l'eau javel est un oxydant ? **on peut décolorer un pigment.**

8. Réaction entre HClO et de l'acide ? **$\text{HClO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$**

9. Comment préparer les solutions de diiode ? **on dissout du diiode solide dans de l'iodure de potassium.**

10. Pourquoi I_3^- plus soluble dans l'eau que I_2 ? **Il s'agit d'une espèce ionique à interaction électrostatique avec l'eau car solvant polaire. I_2 est apolaire mais dipôle induit possible donc faible solubilité dans l'eau.**

11. Peut-on préparer une solution de thiosulfate de sodium facilement ?
12. Autre type de dosage en utilisant le couleur du diiode ? **Echelle de teinte.**

Il faut préparer fraîchement le I_2 avec le KI car KI réagit facilement avec le O_2 . Il faut le mettre dans une bouteille brune car la lumière est un catalyseur.

Dosage par comparaison (échelle de teinte par exemple) : la concentration de l'espèce dans la burette ne nous intéresse pas. Il ne faut pas de tout parler d'équivalence ni de la concentration du thiosulfate. C'est comme un dosage par étalonnage. On trace la concentration du diiode en fonction du volume ajouter de thiosulfate pour faire disparaître le couleur.

Pour les échelles de teintes, il faut utiliser des tubes à essais pour avoir une section constante.

Les oxydants décolorent les pigments.

Première classe de désinfectant : eau javel, eau oxygénée, l'iode, l'ozone.

Deuxième classe de désinfectant : les ammoniums quaternaires => perturbe les transferts à travers la membrane de la bactérie.

Dosage indirect en retour, Cours :

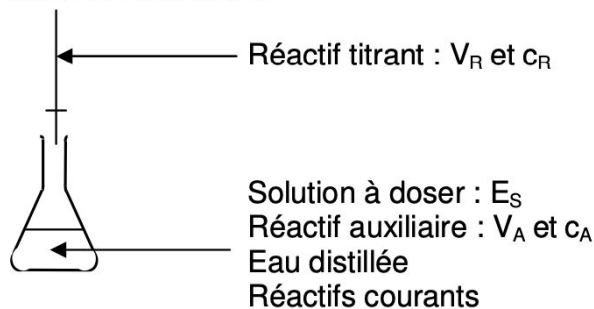
Remarque : pour un dosage indirect par simple couplage de réactions, le calcul de la concentration de la solution à doser se fait comme dans le cas d'un dosage direct.

► **EQUATIONS MISES EN JEU :**



Le réactif titrant permet de doser le réactif auxiliaire en excès ou reste qui n'a pas réagit avec la substance à doser.

► **MODE OPERATOIRE :**



► **CALCULS en considérant que les nombres stoechiométriques sont tous de un :**

On a alors $n_{R \text{ auxiliaire TOTAL}} = n_{R \text{ auxiliaire EN EXCES}} + n_{R \text{ auxiliaire REAGISSANT AVEC S}}$
 Comme $n = c.v$ et que l'excès est dosé par le réactif titrant, on peut écrire :

$$V_A \cdot c_A = V_R \cdot c_R + E_S \cdot c_S$$

D'où la formule finale :

$$c_S = \frac{V_A \cdot c_A - V_R \cdot c_R}{E_S}$$

Exemple dosage indirect de l'eau de javel =

Principe : En milieu acide, les ions hypochlorite $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ de l'eau de Javel mis en présence d'ions iodure $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ en excès sont réduits en ions chlorure $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ et il y a formation de diiode $\text{I}_{2(\text{aq})}$ (appelée réaction 3).

La quantité de matière de diiode formé est ensuite déterminée par un titrage au moyen d'une solution aqueuse de thiosulfate de sodium de concentration connue (appelée réaction 4).

1) Dilution de la solution d'eau de Javel (S) :

Préparer, à partir de la solution commerciale (S) de concentration molaire apportée C, 100 mL d'une solution (S') de concentration molaire apportée $C' = C/10$.

2) Le titrage :

Dans un erlenmeyer, introduire :

$v = 10,0$ mL de la solution (S');

20 mL de la solution d'iodure de potassium de concentration molaire apportée $c_1 = 0,100$ mol.L⁻¹;

10 mL d'acide chlorhydrique de concentration molaire apportée 1,0 mol.L⁻¹.

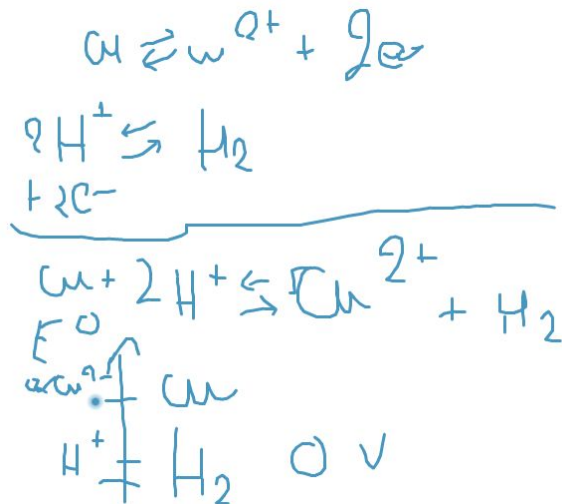
Homogénéiser le mélange à l'aide d'un agitateur magnétique.

Titrer alors le diiode formé par la solution de thiosulfate de sodium de concentration molaire apportée $c_2 = 0,100$ mol.L⁻¹ placée dans la burette graduée.

Premier titrage rapide : verser la solution de thiosulfate de sodium, mL par mL, jusqu'au jaune pâle. Ajouter alors quelques gouttes d'empois d'amidon (ou thiodène). La solution devient bleu foncé. Continuer à verser la solution de thiosulfate de sodium jusqu'à la décoloration persistante de la solution contenue dans l'erlenmeyer. Noter le volume obtenu.

Second titrage précis : même protocole mais verser goutte à goutte la solution de thiosulfate de sodium une fois l'empois d'amidon ajouté pour déterminer, **à la goutte près**, la fin du titrage. Soit v_2 le volume versé.

- Comment se fait la réaction entre l'acide et le cuivre ?



Suivre la règle du gamma.

- NO pas toxique ?? Attention le NO n'est pas toxique mais il s'oxyde en présence de dioxygène très facilement en NO₂ gaz roux qui lui est très toxique.

- De quel couleur est la solution ?
verte-bleu car elle absorbe le rouge.

- A quoi est dû la coloration ? Pourquoi cela absorbe ?
les ions Cu^{2+} forment avec l'eau des complexes octaédriques → levé de dégénérescence → transfert d'électrons.

- Quel ce que la loi de Beer-Lambert ?
 $A = C \cdot l \cdot \epsilon$

- Dosage des engrais exemple ? Par quel méthode ?
On cherche à doser l'azote ??

Pour le spectrophotomètre mettre le solvant de l'espèce ou la solution diluante (le plus souvent).