

Chapitre 13

Dosages indirects

RÉVISION ET RÉSUMÉ

Dans votre livre Ce chapitre termine la partie IV "Effectuer des contrôles de qualité", numérotée 6 dans votre livre.

Le cours du livre se résume à la section 4 page 139, seul paragraphe à aborder la nouvelle notion de dosage indirect.

Tous les exercices sont accessibles, ne laissez pas de côté le n°9 p. 148 sur le dosage du glucose d'un jus de fruit, entièrement corrigé dans votre livre.

Dosage indirect Un dosage indirect met en jeu deux transformations successives.

Principe Dans un titrage indirect, on ajoute un excès connu d'un réactif R_1 à une *prise d'essai* de l'espèce A à doser, la transformation $A + R_1 \rightarrow C + D$ devant être totale et *spécifique*. Puis, par titrage direct, on détermine la quantité de matière restante de R_1 . Par différence, on calcule la quantité initiale de A dans la prise d'essai.

Une autre méthode consiste à déterminer par titrage direct les quantités de matière de C ou de D.

Distinction Vous devez savoir distinguer un titrage direct d'un titrage indirect d'après le protocole expérimental.

MOTS CLÉS

Dosage

Indirect

Titrage pH-métrique

Titrage

Prise d'essai

Titrage colorimétrique

Direct

Spécifique

Titrage conductimétrique

QUESTIONS

Q1 Définir chacun des mots-clés.

Q2 Quelles conditions doit satisfaire une réaction de dosage support d'un dosage direct ?

Q3 Expliquer les conditions qui peuvent pousser à effectuer un dosage indirect au lieu d'un dosage direct.

Q4 Quelles conditions doit satisfaire la première réaction d'un dosage indirect ?

Q5 Un dosage indirect peut-il faire intervenir plus de deux réactions chimiques ? Dans le même ordre d'idées, pourquoi peut-on dire que la dernière réaction d'un dosage indirect est forcément un dosage direct ?

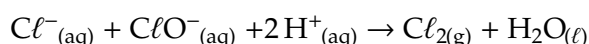
Q6 Quelles grandeurs relatives aux solutions titrantes et à titrer doivent être connues avec précision avant de commencer un titrage, quel qu'il soit ?

EXERCICES

13.1 N°3 p. 145 : Dosage direct ou indirect ?

13.2 Doage d'une eau de Javel

L'eau de Javel est une solution aqueuse contenant entre autres des ions chlorure $Cl^-_{(aq)}$ et des ions hypochlorite $ClO^-_{(aq)}$. En milieu acide, l'eau de Javel subit une transformation totale :

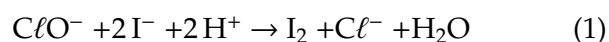


Cette transformation permet de définir le degré chlorométrique, ou volume de dichlore, en litre, produit par litre d'eau de Javel. Ce volume est mesuré à 0°C et 1,013 bar.

On réalise un titrage pour vérifier l'indication portée sur une bouteille d'eau de Javel : 12°chl (12 degrés chlorométriques).

Principe

On ajoute un excès d'ions iodure $I^-_{(aq)}$ à un volume connu d'eau de Javel :



Le diiode $I_{2(aq)}$ formé est ensuite titré par les ions thio-sulfate $S_2O_3^{2-}_{(aq)}$.

Préparation

a. L'eau de Javel étant trop concentrée, il faut effectuer une dilution au dixième pour obtenir 50,0 mL de solution diluée S. Décrire cette dilution.

b. Dans un erlenmeyer, on introduit dans cet ordre :
– $V = 10,0$ mL de solution S,
– $V' = 20$ mL de solution d'iodure de potassium.

Quelle verrerie faut-il utiliser pour prélever chacun de ces volumes ?

Titration

Le titrage par le thiosulfate de sodium de concentration $c_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de thiodène donne l'équivalence pour $V_{1,E} = 10,0 \text{ mL}$.

c. En déduire le degré chlorométrique de l'eau de Javel.

13.3 N°10 p. 149 : Dosage d'une solution d'acide ascorbique

13.4 N°9 p. 148 : Dosage du glucose d'un jus de fruit

13.5 Degré alcoolique d'un vin

Le degré alcoolique d'une boisson alcoolisée correspond au volume d'éthanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ pur présent dans 100 mL de cette boisson.

• *Principe de l'expérience*

Première étape : on distille le vin pour isoler l'éthanol.

Deuxième étape : l'éthanol est oxydé par les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ introduits en excès. Les couples d'oxydoréduction sont $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 / \text{C}_2\text{H}_6\text{O})$ et $(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) / \text{Cr}^{3+}(\text{aq}))$.

Troisième étape : on titre l'excès d'ions dichromate par des ions fer (II). Leur oxydant conjugué est l'ion fer (III).

• *Expérience*

Première étape : on distille 10,0 mL de vin, le distillat est recueilli dans une fiole jaugée de 100,0 mL et com-

plété avec de l'eau distillée ; on obtient une solution S_1 .

Deuxième étape :

- on verse dans un erlenmeyer 5,0 mL de S_1 , 10,0 mL de solution aqueuse de dichromate de potassium et 5 mL d'acide sulfurique concentré. On bouche et on attend 20 min environ, on obtient la solution S_2 ;
- on prépare un erlenmeyer témoin avec 10,0 mL de dichromate de potassium et 5 mL d'acide sulfurique concentré, on obtient la solution S_3 ;

Troisième étape :

- on titre S_2 , il faut verser 7,9 mL de solution contenant les ions fer (II) pour obtenir l'équivalence ;
- on titre S_3 , il faut verser 19,8 mL de solution contenant les ions (II) pour obtenir l'équivalence.

1. *Première étape* : quel est le facteur de dilution ?

2. *Deuxième étape*

- Écrire l'équation de la réaction entre les ions dichromate et l'éthanol.
- Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
- Écrire l'équation de la réaction entre les ions dichromate et les ions fer (II).
- Quel est l'intérêt du flacon témoin ?

3. *Troisième étape*

- Calculer le volume de dichromate de potassium nécessaire pour oxyder l'éthanol présent dans S_1 .
- En déduire le degré alcoolique de la boisson titrée.
- Ce titrage est-il direct ou indirect ? Pourquoi ?

Donnée : masse volumique de l'éthanol : $\rho = 0,79 \text{ g.L}^{-1}$.

★★
★

Corrigé 13

Dosages indirects

QUESTIONS

Q1 Définition des mots-clés :

Dosage Méthode de détermination d'une quantité de matière.

Titration Dosage dans lequel le réactif titré et le réactif titrant réagissent l'un avec l'autre.

Direct Un titrage est direct quand chaque ajout de réactif titrant est immédiatement et totalement consommé par le réactif titré avant l'équivalence.

Indirect Dosage qui se décompose en deux étapes, d'une part le traitement de l'espèce à titrer, et d'autre part le titrage direct du réactif ou des produits restant ou formés.

Prise d'essai Prélèvement de réactif titré, dont on connaît précisément le volume.

Spécifique Synonyme pour nous d'univoque, ou unique : réaction qui s'effectue exclusivement avec le réactif titré.

pH-métrie Titration directe dans lequel le pH constitue la grandeur observable, mesurée tout au long des ajouts de solution titrante. C'est aussi un dosage par étalonnage (mot-clef présent ici uniquement en guise de révision).

Colorimétrie Titration directe dans lequel l'observable est la couleur d'un indicateur coloré.

Conductimétrie Titration directe dans lequel la conductimétrie constitue la grandeur observable, mesurée tout au long des ajouts de solution titrante.

Q2 Rapide, totale, unique, équivalence facile à repérer.

Q3 Lorsque aucune réaction de dosage direct satisfaisant aux critères précédents n'a été trouvée, on a recours à une transformation préliminaire pour obtenir un réactif plus facile à titrer.

Q4 La première réaction d'un dosage indirect doit être totale. Si de plus elle est rapide, cela ne gêne rien (mais on peut toujours l'accélérer, si il faut).

Q5 Un dosage indirect peut faire intervenir plus de deux réactions chimiques ;

Cependant, la dernière réaction d'un dosage indirect sera toujours forcément un dosage direct — sinon, ce n'est pas encore la dernière étape !

Q6 Dans un dosage, on connaît les volumes de solution titré et titrante, ainsi que la concentration de solution titrante. Ces données permettent alors de trouver la concentration de la solution titrée, et par suite la quantité de réactif titré.

EXERCICES

13.1 N°3 p. 145 : Dosage direct ou indirect ?

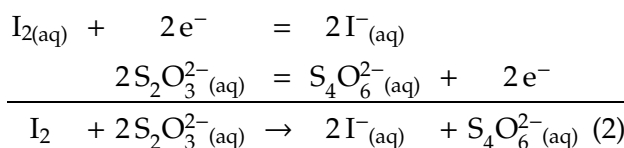
13.2 Dosage d'une eau de Javel

a. Pour cette dilution, il faut disposer d'une fiole jaugée de 50,0 mL, d'une pipette jaugée de 5,0 mL et d'une poire aspirante. Il faut prélever la solution d'eau de Javel à la pipette munie d'une propipette, et transvaser cette prise dans la fiole. Ensuite il faut compléter jusqu'au trait de jauge sans oublier d'homogénéiser à la fin. Bien entendu toutes ces manipulations nécessitent gants, blouse, lunette.

b. Pour le prélèvement de solution S, le nombre de chiffres significatifs impose la pipette jaugée de 10,0 mL munie de sa poire aspirante.

Quant au volume de thiosulfate de sodium, on peut se satisfaire d'un prélèvement à la pipette graduée ou à l'éprouvette graduée.

c. Commençons par écrire l'équation de dosage :



d. À l'équivalence, les quantités de diiode étant notées avec un indice 2 :

$$\frac{1}{2}c_1V_{1,E} = c_2V_2 = n_{\text{I}_2}$$

La quantité de matière de diiode présent lors de ce dosage (2) est la même que celle qui a été produite lors de la réaction (1). On en déduit donc la quantité d'ions hypochlorite $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ initialement présents dans le prélèvement de volume V :

$$n_{\text{ClO}^-} = n_{\text{I}_2} = \frac{c_1V_{1,E}}{2}$$

où l'on a utilisé le fait que ce réactif et ce produit ont le même coefficient stœchiométrique dans l'équation (1). On peut alors trouver la concentration en

ions hypochlorite dans la solution diluée S :

$$c = \frac{n_{\text{ClO}^-}}{V} = \frac{c_1 V_{1,E}}{2V}$$

Application numérique :

$$c = \frac{0,10 \times 10,0}{2 \times 50,0} = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$$

et pour la solution commerciale :

$$c_{\text{com}} = 50c = 50 \times 0,010 = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$$

Dans la réaction définissant le degré chlorométrique, le réactif $\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$ et le produit $\text{Cl}_{2(\text{g})}$ ont le même coefficient stœchiométrique; donc, pour 1 litre de solution d'eau de Javel, la quantité de dichlore formée est :

$$n_{\text{Cl}_2} = c_{\text{com}} V_{\text{com}} = 0,50 \times 1 = 0,50 \text{ mol}$$

Dans les conditions de la définition, en supposant le gaz formé parfait :

$$PV_{\text{Cl}_2} = n_{\text{Cl}_2} RT \Rightarrow V_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{Cl}_2} RT}{P}$$

Application numérique :

$$V_{\text{Cl}_2} = \frac{0,5 \times 8,314 \times 273}{1,013 \cdot 10^5} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3$$

$$\Rightarrow V_{\text{Cl}_2} = 11 \text{ L} \Rightarrow 11^\circ \text{chl}$$

Nous sommes très proche des 12°chl annoncés. N'oublions pas que l'eau de Javel ne se conserve pas, trouver un chiffre inférieur est normal.

13.3 N°10 p. 149 : Dosage d'une solution d'acide ascorbique

13.4 N°9 p. 148 : Dosage du glucose d'un jus de fruit

Corrigé en détail dans votre livre.

13.5 Degré alcoolique d'un vin

- Facteur de dilution de 10.
- $$\begin{array}{r} \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{e}^- \quad \times 3 \\ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}_3\text{O}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \quad \times 2 \\ \hline 3\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 16\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 4\text{Cr}^{3+} + 11\text{H}_2\text{O} + 3\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \end{array}$$
 - L'acide sulfurique apporte les ions oxonium consommés par la réaction.
 - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} + 6\text{Fe}^{3+}$
- La présence du flacon témoin ne rend pas utile la connaissance de la concentration précise de la solution de dichromate de potassium.
 - Il faut $19,8 - 7,9 = 11,9$ mL de solution contenant les ions fer (II) pour titrer les ions dichromate restants. Il a fallu 19,8 mL de solution contenant les ions fer (II) pour titrer 10 mL de solution contenant les ions dichromate; il faut donc $(7,9 \times 10) / 19,8 = 4,0$ mL de solution contenant les ions dichromate pour oxyder l'éthanol contenu dans S_2 .
 - 1 mL de solution contenant les ions dichromate oxyde 0,01 mL d'éthanol pur, donc il y a 0,040 mL d'éthanol dans S_2 et 4,0 mL d'éthanol dans S_1 . Le degré alcoolique du vin est 4° .
 - Ce titrage est indirect, car l'éthanol dosé n'est pas réactif dans la réaction support au titrage.

★★