

Pour doser une espèce chimique, la deuxième voie : Considérer, mettre en œuvre et exploiter une réaction de dosage

L'espèce que nous voulons doser, dont nous cherchons à déterminer la concentration, peut réagir avec une autre espèce chimique. Si nous arrivons à suivre la transformation, à détecter quand nous avons fini de consommer notre espèce à doser (le réactif titré), il y aura moyen de dresser des bilans de quantités de matière, de procéder à des calculs simples et de remonter à la concentration cherchée.

*La réaction chimique considérée est alors logiquement appelée
« réaction de dosage ».*

L'espèce à doser est donc appelée réactif titré, l'espèce que l'on va apporter progressivement est appelée ici réactif titrant.

La réaction de dosage... Il faut en trouver une bien :

- « rapide » ;
- « totale » ;
- « unique ».
- pour laquelle on détecte facilement quand : « ça y est on a fini », « ça y est on a versé pile-poil la quantité de réactif pour consommer toute l'espèce initialement apportée », « on a apporté les réactifs dans les proportions stœchiométriques », ...

... « **Nous avons atteint l'équivalence de la réaction de dosage** »

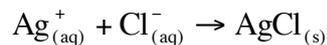
Si les trois premières conditions sont réalisées, il y a toujours moyen de s'arranger pour la détection de l'équivalence. On peut :

- suivre l'évolution d'une grandeur au fur et à mesure que la réaction avance, c'est à dire que l'on verse petit à petit du réactif : évolution du pH, de la conductivité de la solution... En réfléchissant, on saura interpréter cette évolution et en déduire pour quelle quantité de réactif apporté on s'est trouvé à l'équivalence.
- utiliser un indicateur de fin de réaction ; (s'il est coloré c'est sympa)
- etc...

Exemple simple : dosages des chlorures (de l'eau de mer de la plage du métro)

Introduction

Les ions chlorure réagissent de manière totale et rapide avec les ions argent selon la réaction (de dosage) d'équation :



Comment suivre l'avancement de cette réaction et détecter son équivalence ?

Nous avons plusieurs solutions :

- Ajouter un excès d'Ag⁺ dans la solution de chlorures à doser, récupérer le précipité formé, le sécher soigneusement et le peser... on en déduit le nombre de mole d'ions chlorure fixés. On appelle cela un dosage gravimétrique. (voir description pendant la séance, à priori, on ne le fera pas).

- Suivre la réaction de dosage par conductimétrie.
(prioritaire aujourd'hui)

Mais il y aussi :

- Verser progressivement $\text{Ag}^+_{(aq)}$ et détecter directement l'équivalence, c'est à dire détecter lorsque les $\text{Ag}^+_{(aq)}$ n'ont pas trouvé de $\text{Cl}^-_{(aq)}$ pour réagir. On a l'idée d'apporter initialement un autre réactif susceptible de réagir lui aussi (et de manière visible tant qu'à faire) avec $\text{Ag}^+_{(aq)}$. Si cette réaction est moins favorable (mais qu'est-ce que cela veut dire ?) que la réaction de dosage, elle se fera une fois que tous les $\text{Cl}^-_{(aq)}$ auront été consommés.

(méthode de Mohr)

- Verser un excès de Ag^+ et doser par une méthode à définir l'excès de Ag^+ restant en solution après précipitation complète de AgCl .

(méthode de Charpentier-Volhard)

Nous doserons les ions chlorure de l'eau de mer de la plage du Métro. Vous réaliserez au préalable une solution diluée 50 fois par rapport à l'eau de mer . Vous procéderez ensuite aux dosages sur des prises d'essais de 10,0 mL de cette solution diluée.

Objectif : présenter un résultat sous la forme d'un titre massique en chlorure de sodium dans l'eau de mer.

La solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+_{(aq)} + \text{NO}_3^-_{(aq)}$) est la même pour les trois techniques, concentration $c_{\text{Ag}^+} = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

Maintenant, débrouillez-vous...

Quelques indications toutefois :

1) Pour le suivi conductimétrique

a) Présentation

- Un milieu est conducteur d'électricité s'il contient des entités chargées susceptibles de se mettre en mouvement ordonné sous l'action d'une différence de potentiel électrique. Dans les métaux, les porteurs de charges sont les électrons, dans les solutions aqueuses ce sont les ions.
- Plus il y a d'ions dans la solution, plus la solution est conductrice (plus sa conductivité σ (en S.m^{-1}) augmente. Il y a logiquement proportionnalité entre σ et la concentration des ions.
- Selon sa taille, sa charge (1+, 2+, 3-, ...), chaque ion n'apporte pas la même contribution à la valeur de σ . On attribue à chaque ion en solution une valeur pour sa contribution à la conductivité. Chaque ion est caractérisé par sa conductivité molaire λ .
- Ainsi, σ peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i \times c_i \quad (\text{voir explications pendant la séance})$$

Ainsi, nous comprenons qu'en mesurant les valeurs de σ lors de la réalisation d'une transformation chimique, par exemple une réaction de dosage avançant à chaque fois que l'on rajoute du réactif titrant et n'avançant plus lorsque l'on a dépassé l'équivalence, nous pourrions probablement interpréter les valeurs obtenues et procéder à quelques calculs faciles menant à la détermination de la grandeur que nous rêvons de connaître :

la concentration en ions chlorure dans l'eau de la plage du Métro.

b) Aspects pratiques

On pensera ici à rajouter environ 100 mL d'eau à la prise d'essai de 10,0 mL de solution à doser, ainsi on pourra négliger les effets de dilution au cours du dosage et s'attendre à une courbe de dosage effectivement constituée de deux portions quasiment rectilignes (ce qui n'est pas toujours le cas). Vous pourrez si vous avez le temps reprendre cette technique sans diluer la prise d'essai et analyser les différences dans la courbe de dosage obtenue.

Données :

- Conductivités molaires (en $mS.m^2.mol^{-1}$) des ions entrant en jeu dans le procédé :

$$\lambda_{Cl^-} = 7,6 \quad \lambda_{Ag^+} = 6,2 \quad \lambda_{NO_3^-} = 7,1 \quad \lambda_{Na^+} = 5,0$$

- A tout stade du dosage, la conductivité σ du milieu s'exprime sous la forme :

$$\sigma = \lambda_{Cl^-} [Cl^-] + \lambda_{Ag^+} [Ag^+] + \lambda_{NO_3^-} [NO_3^-] + \lambda_{Na^+} [Na^+]$$

- masses molaires en $g.mol^{-1}$: Cl : 35,5 Na : 23

On versera la solution de nitrate d'argent mL par mL et notera à chaque fois la valeur de la conductivité correspondante. On tracera un graphe que l'on exploitera judicieusement.

c) Compte-rendu

- Présentation du protocole (incluant en particulier le protocole de dilution de l'eau de mer pour préparer la solution à doser ainsi qu'un schéma du dispositif expérimental de titrage).
- Présentation du graphe $\sigma = f(V_{Ag^+})$.
- Interprétation de l'allure de ce graphe (évolution de σ avant et après l'équivalence).
- Détermination du volume de solution de $(Ag^+_{(aq)} + NO_3^-_{(aq)})$ versé à l'équivalence.
- Calcul de la concentration molaire en ions Cl^- dans la solution testée.
- Calcul de la concentration en ions Cl^- dans l'eau de mer, puis du titre massique correspondant en chlorure de sodium dissous.

Suppléments...

2) Méthode de Mohr

La réaction indicatrice de la fin de la réaction de dosage (de l'équivalence, donc) est la suivante : $2\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{Ag}_2\text{CrO}_{4(\text{s})}$ (précipité rouge)

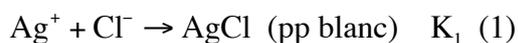
Cette réaction n'intervient qu'une fois qu'il n'y a plus d'ions $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ présent dans le milieu (elle est donc, ici, moins « faisable » que la réaction de dosage)

Vous penserez donc à ajouter quelques gouttes de solution de chromate de potassium aux 10,0 mL d'eau de mer diluée à doser avant de commencer à verser les ions $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}$ à l'aide de la burette.

Très facile à mettre en œuvre, donc...

3) Méthode de Charpentier-Volhard (*ne pourra être interprétée qu'après avoir compris la notion d'équilibre chimique et appris à maîtriser l'utilisation de la grandeur qui va avec : la constante d'équilibre K*)

a) présentation des réactions



$$K_1 = 10^{9,75} \quad K_3 = 10^2 \quad K_4 = 10^{7,6}$$

(ces valeurs de K doivent permettre de justifier le principe du dosage)

b) principe du dosage

On précipite tous les chlorures avec un excès connu de notre solution de nitrate d'argent (si dans les dosages précédents vous avez obtenu l'équivalence pour un volume versé nettement inférieur à 10 mL, alors apportez ici 10,0 mL de solution de nitrate d'argent).

On dose les Ag^+ en excès par une solution de thiocyanate de potassium et d'ammonium, l'indicateur de fin de dosage étant l'ion fer (III) en solution.

On en déduit la concentration molaire en ion chlorures (puis la concentration massique en $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) dans la solution dosée puis dans l'EPM (eau de la plage du métro)