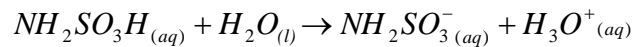


## Méthodes : exploitation d'un dosage direct

### Dosage d'un acide fort par suivi conductimétrique

Les poudres détartrantes pour cafetière vendus dans le commerce contiennent de l'acide sulfamique (ou acide amidosulfurique) de formule  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ .

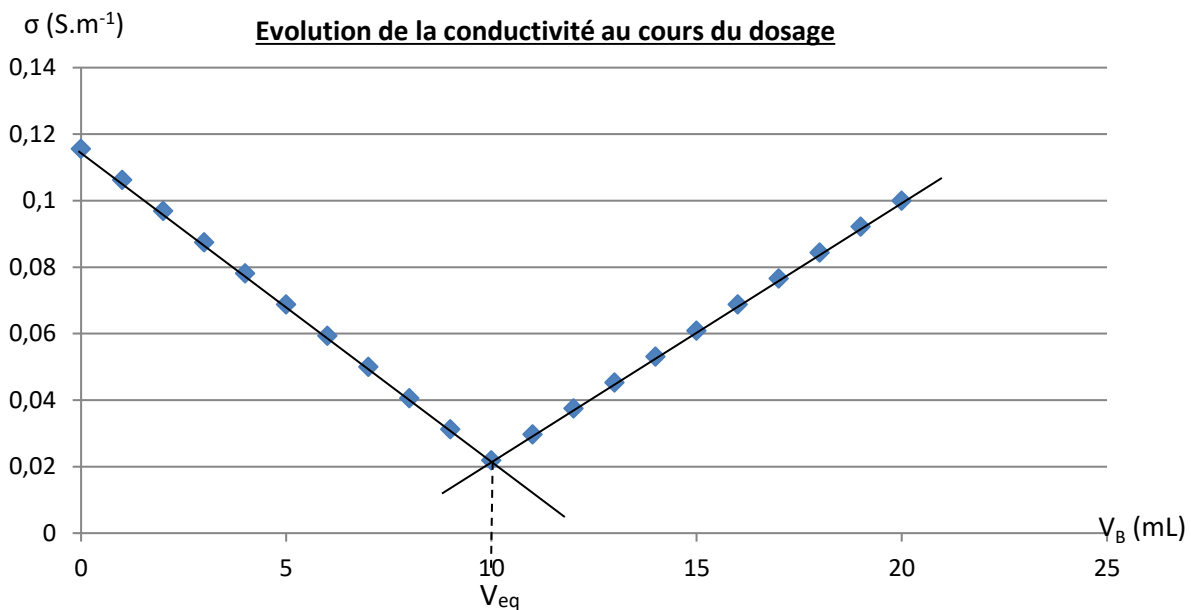
L'acide sulfamique est un acide fort : sa réaction avec l'eau est la suivante :



On cherche à déterminer la concentration  $C_A$  d'une solution obtenue par dissolution de 5,00 g de poudre de détartrant dans 1,00L.

Pour cela, on dose les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  présent dans un volume  $V_A = 10,0\text{mL}$  de cette solution à l'aide d'une solution de soude de concentration molaire  $C_B = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Pour déterminer l'équivalence du dosage, on suit l'évolution de la conductivité  $\sigma$  de la solution. Le résultat est donné par le graphique ci-dessous :

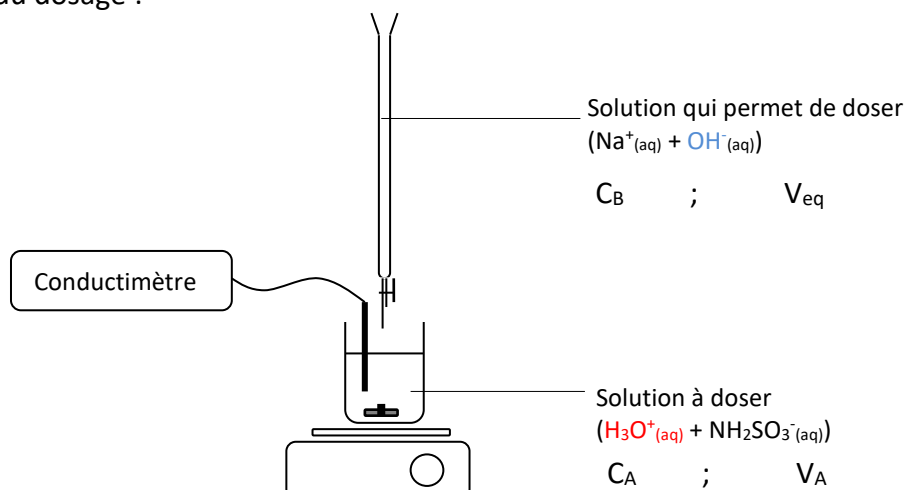


Donnée :  $M(\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}) = 97,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

On donne les conductivités molaires ioniques des ions :

ion	$\lambda$ ( $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$	35
$\text{HO}^-_{(aq)}$	20
$\text{Na}^+_{(aq)}$	5
$\text{NH}_2\text{SO}_3^-_{(aq)}$	2

- Faire un schéma du dispositif de dosage en indiquant la place des différentes espèces chimiques au début du dosage :



▪ **Etablir l'équation de la réaction support du dosage :**

- Identifier les espèces qui réagissent ensemble au cours du dosage (surligner sur le schéma)
- Repérer quel est le rôle de chaque espèce (dans le cas d'un dosage acido-basique, 1 acide réagit avec 1 base ; dans le cas d'un dosage rédox, 1 oxydant réagit avec 1 réducteur)  
 $H_3O^+$  est l'acide ;  $OH^-$  est la base
- Etablir l'équation de la réaction (échange de proton dans le cas d'une réaction acido-basique) :  
 $H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$   
 Rq : la réaction support d'un dosage est toujours une réaction totale !

▪ **Rappeler la définition de l'équivalence :**

L'équivalence est le moment où il y a changement de réactif limitant ;  $H_3O^+$  et  $OH^-$  sont alors introduits en proportion stoechiométriques.

▪ **Traduire la définition de l'équivalence par une relation entre quantités de matières :**

On établit la relation entre les quantités de matière en utilisant un tableau de proportionnalité :

	$H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow 2H_2O_{(l)}$	
Coefficients stoechiométriques de l'équation	1	1
Quantités de matières à l'équivalence	$n(H_3O^+)$	$n(OH^-)$

A partir du tableau de proportionnalité :  $n(H_3O^+) = n(OH^-)$

▪ **Utilisation des données de l'énoncé :**

$n(H_3O^+) = C_A \cdot V_A$  et  $n(OH^-) = C_B \cdot V_{eq}$

D'où  $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{eq}$

et donc  $C_A = \frac{C_B \cdot V_{eq}}{V_A}$

▪ **Détermination de l'équivalence :**

- Avant l'équivalence,  $H_3O^+$  disparaissent de la solution (consommés par les  $OH^-$  ajoutés)  
 Les  $H_3O^+$  sont remplacés par les  $Na^+$  ajoutés (non consommés)  
 Comme  $\lambda(Na^+) < \lambda(H_3O^+)$ , la conductivité de la solution diminue.  
 Sur le graphique, cette diminution est représentée par la droite décroissante.
- Après l'équivalence, il y a ajout de  $OH^-$  (ne réagissent plus) et de  $Na^+$  ; la conductivité augmente.  
 Sur le graphique, cette augmentation est représentée par la droite croissante.
- L'équivalence est repérée à l'intersection des deux droites :  $V_{eq} = 10\text{mL}$

▪ A.N.  $C_A = \frac{5,0 \times 10^{-2} \times 10}{10} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

▪ Masse d'acide sulfamique présent dans 5,0g de poudre :

$m_A = C_A \cdot V \cdot M_A$  A.N.  $m_A = 5,0 \times 10^{-2} \times 1,00 \times 97 = 4,85\text{g}$

▪ Pourcentage d'acide sulfamique :

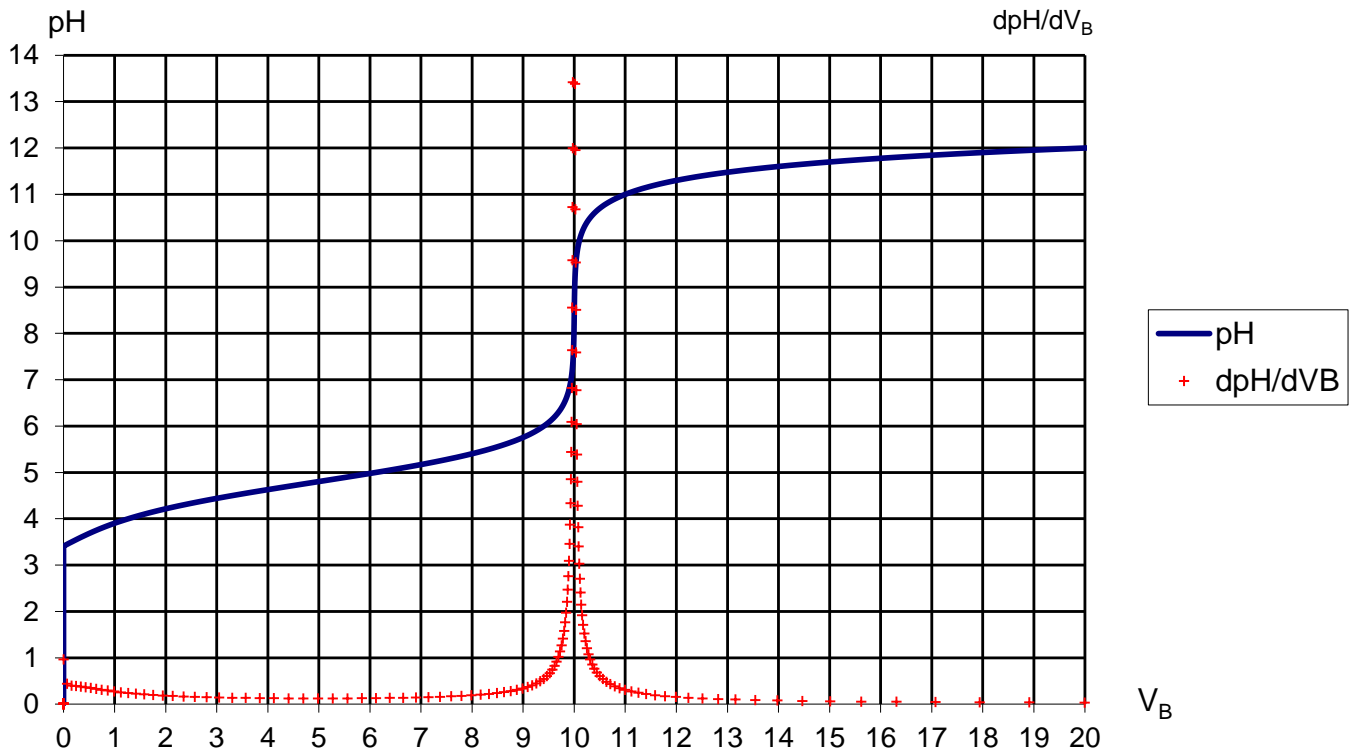
$\% = m_A / m_{\text{poudre}} \times 100$  A.N.  $\% = 4,85 / 5,00 \times 100 = 97\%$

## Dosage de l'acide acétique d'un vinaigre par suivi pH-métrique

On dose  $V_A = 10$  mL de vinaigre dilué 10 fois par de la soude de concentration

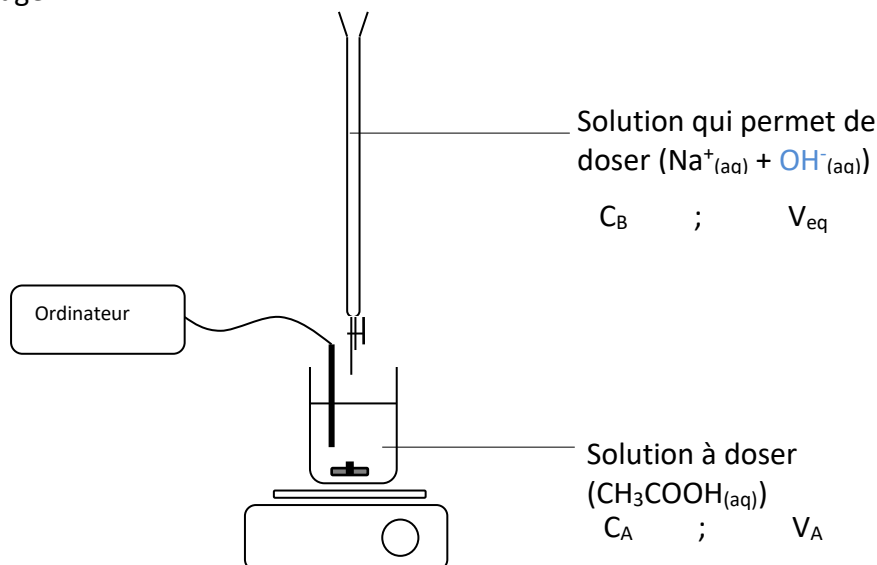
$$C_B = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}.$$

On suit l'évolution du pH de la solution au cours du dosage. On utilise les fonctionnalités du logiciel pour tracer la courbe  $\frac{dpH}{dV}$  (dérivée du pH par rapport au volume).

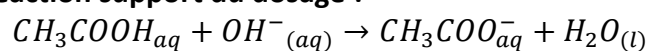


Le degré du vinaigre est la masse d'acide acétique que contient 100mL de vinaigre. Calculer le degré du vinaigre.

- Faire un schéma du dispositif de dosage en indiquant la place des différentes espèces chimiques au début du dosage :



- Etablir l'équation de la réaction support du dosage :



- Rappeler la définition de l'équivalence :

L'équivalence est le moment où il y a changement de réactif limitant ;  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  sont alors introduits en proportion stoechiométriques.

- Traduire la définition de l'équivalence par une relation entre quantités de matières :

	$CH_3COOH_{aq} + OH^-_{(aq)} \rightarrow CH_3COO^-_{aq} + H_2O_{(l)}$		
Coefficients stœchiométriques de l'équation	1	1	X
Quantités de matières à l'équivalence	$n_A$	$n_B$	

A partir du tableau de proportionnalité :  $n_A = n_B$

- Utilisation des données de l'énoncé :

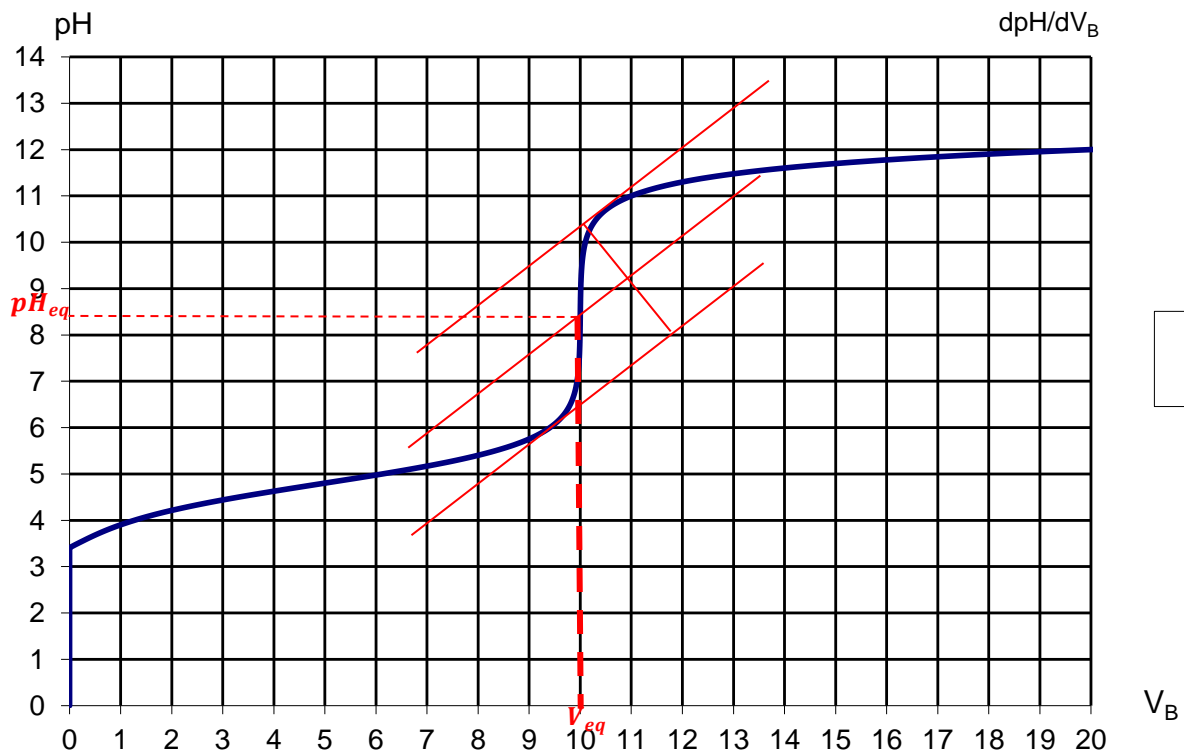
$$n_A = C_A \cdot V_A \quad \text{et} \quad n_B = C_B \cdot V_{eq}$$

D'où  $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{eq}$

et donc  $C_A = \frac{C_B \cdot V_{eq}}{V_A}$

- Détermination de l'équivalence :

- Méthode des tangentes parallèles :



$$V_{eq} = 10,0 \text{ mL}$$

- Méthode utilisation de la dérivée du pH :

L'équivalence est atteinte lorsque la courbe  $\frac{dpH}{dV}$  atteint un maximum :  $V_{eq} = 10,0 \text{ mL}$

- Calcul de la concentration C du vinaigre :

A.N.  $C_A = \frac{1,0 \times 10^{-2} \times 10}{10} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

Calcul de la concentration du vinaigre :  $C = 10 C_A$

- Masse d'acide dans 100 mL de vinaigre :

A.N.  $m_A = 1,0 \times 0,1 \times 60 = 6,0 \text{ g}$

Le vinaigre est de 6°.

▪ **Détection de l'équivalence avec un indicateur coloré :**

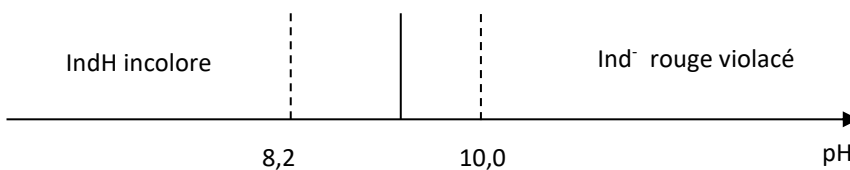
**Critère de choix de l'indicateur : le pH à l'équivalence doit être compris dans la zone de virage de l'indicateur.**

indicateur	teinte de la forme acide	teinte de la forme basique	pH de virage
hélianthine	rouge	jaune	3,1-4,4
rouge de méthyle	rouge	jaune	4,2-6,2
bleu de bromothymol	jaune	bleu	6,0-7,6
phénolphthaléine	incolore	rouge violacé	8,2-10,0

Quel indicateur coloré pourrait-on utiliser pour réaliser le dosage ? Justifier.  
Indiquer le changement de couleur qui permettra de repérer l'équivalence.

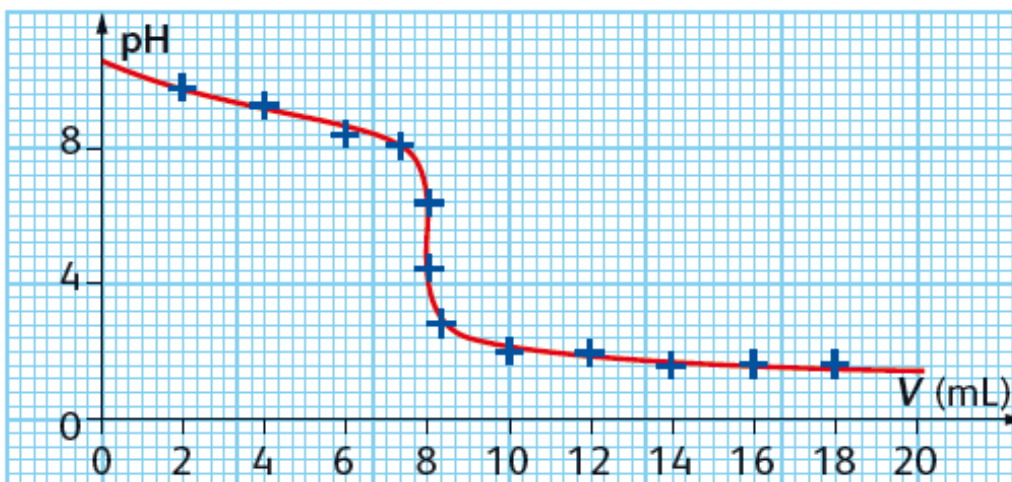
On relève sur la courbe  $pH_{eq} = 8,4$ . L'indicateur coloré approprié est la phénolphthaléine.

A l'équivalence, la solution passera de incolore (forme acide) à rouge violacé (forme basique) :



Dosage d'une base par suivi pH métrique

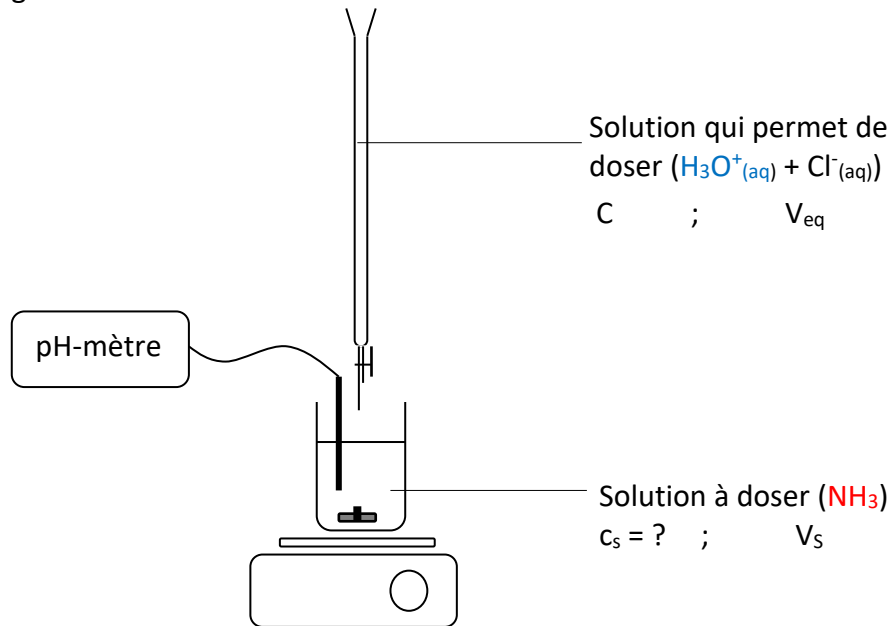
On réalise le titrage pH-métrique d'une solution d'ammoniac ( $NH_3$ ) de volume  $V_S = 10,0$  mL, de concentration  $c_S$  par de l'acide chlorhydrique ( $H_3O^+_{(aq)}, Cl^-_{(aq)}$ ) de concentration  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . On obtient la courbe ci-dessous, représentant le pH en fonction du volume  $V$  d'acide chlorhydrique versé.



**Déterminer la concentration  $c_S$  de la solution d'ammoniac.**

Méthode de résolution :

- Faire un schéma du dispositif de dosage en indiquant la place des différentes espèces chimiques au début du dosage :

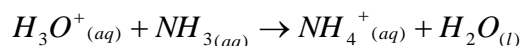


- Etablir l'équation de la réaction support du dosage :

- Identifier les espèces qui réagissent ensemble au cours du dosage (surligner sur le schéma)
- Repérer quel est le rôle de chaque espèce (dans le cas d'un dosage acido-basique, 1 acide réagit avec 1 base ; dans le cas d'un dosage rédox, 1 oxydant réagit avec 1 réducteur)

$H_3O^+$  est l'acide ;  $NH_3$  est la base

- Etablir l'équation de la réaction (échange de proton dans le cas d'une réaction acido-basique) :



Rq : la réaction support d'un dosage est toujours une réaction totale !

- Rappeler la définition de l'équivalence :

L'équivalence est le moment où il y a changement de réactif limitant ;  $H_3O^+$  et  $NH_3$  sont alors introduits en proportion stoechiométriques.

- Traduire la définition de l'équivalence par une relation entre quantités de matières :

On établit la relation entre les quantités de matière en utilisant un tableau de proportionnalité :

	$H_3O^+_{(aq)} + NH_{3(aq)} \rightarrow NH_4^+_{(aq)} + H_2O_{(l)}$		
Coefficients stœchiométriques de l'équation	1	1	
Quantités de matières à l'équivalence	$n(H_3O^+)$	$n(NH_3)$	

A partir du tableau de proportionnalité :  $n(H_3O^+) = n(NH_3)$

- Utilisation des données de l'énoncé :

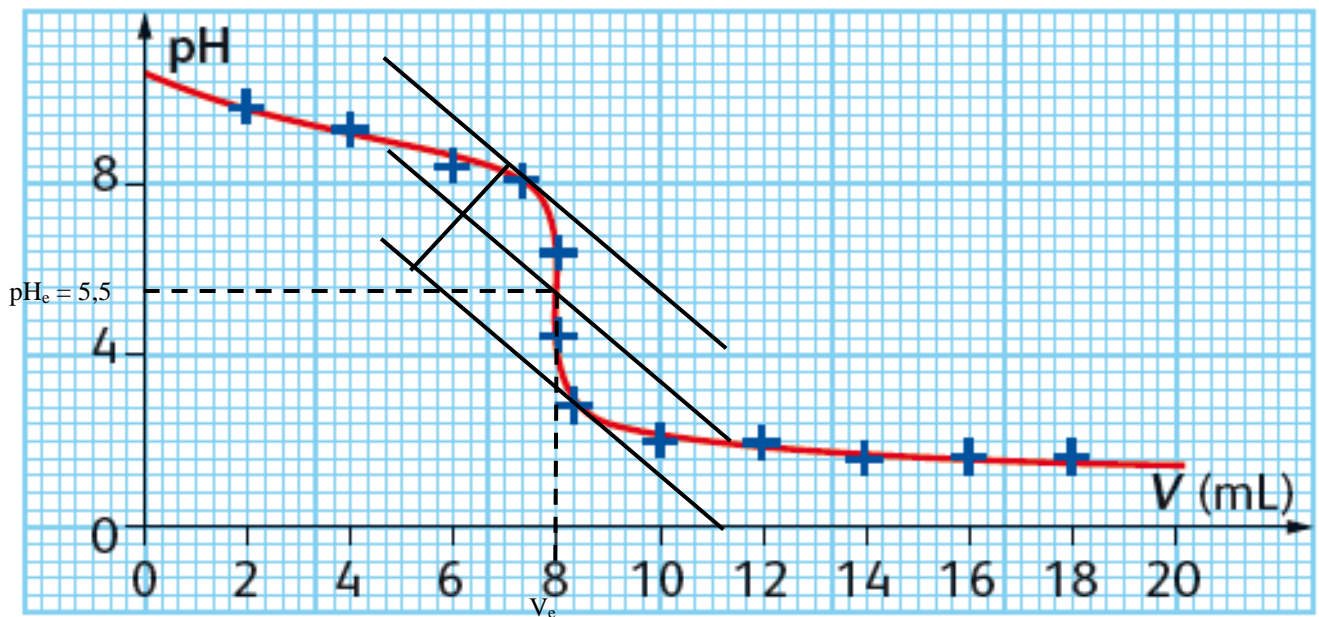
$$n(H_3O^+) = C \cdot V_{eq} \quad \text{et} \quad n(NH_3) = c_s \cdot V_s$$

$$\text{D'où} \quad c_s \cdot V_s = C \cdot V_{eq}$$

$$\text{et donc} \quad c_s = \frac{C \cdot V_{eq}}{V_s}$$

▪ **Détermination de l'équivalence :**

On utilise ici la méthode des tangentes (pas d'autres possibilités)



Le volume de l'équivalence est :  $V_e = 8,0\text{mL}$

▪ A.N. 
$$C_s = \frac{1,0 \times 10^{-1} \times 8,0}{10,0} = 8,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

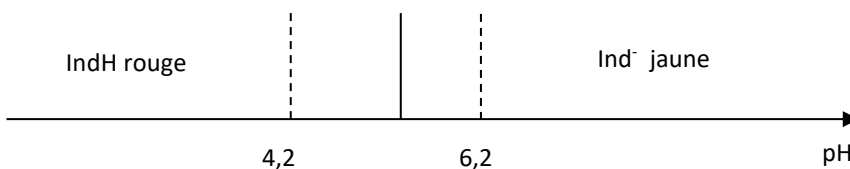
▪ **Détection de l'équivalence avec un indicateur coloré :**

**Critère de choix de l'indicateur : le pH à l'équivalence doit être compris dans la zone de virage de l'indicateur.**

indicateur	teinte de la forme acide	teinte de la forme basique	pH de virage
hélianthine	rouge	jaune	3,1-4,4
rouge de méthyle	rouge	jaune	4,2-6,2
bleu de bromothymol	jaune	bleu	6,0-7,6
phénolphaléine	incolore	rouge violacé	8,2-10,0

Quel indicateur coloré pourrait-on utiliser pour réaliser le dosage ? Justifier.  
Indiquer le changement de couleur qui permettra de repérer l'équivalence.

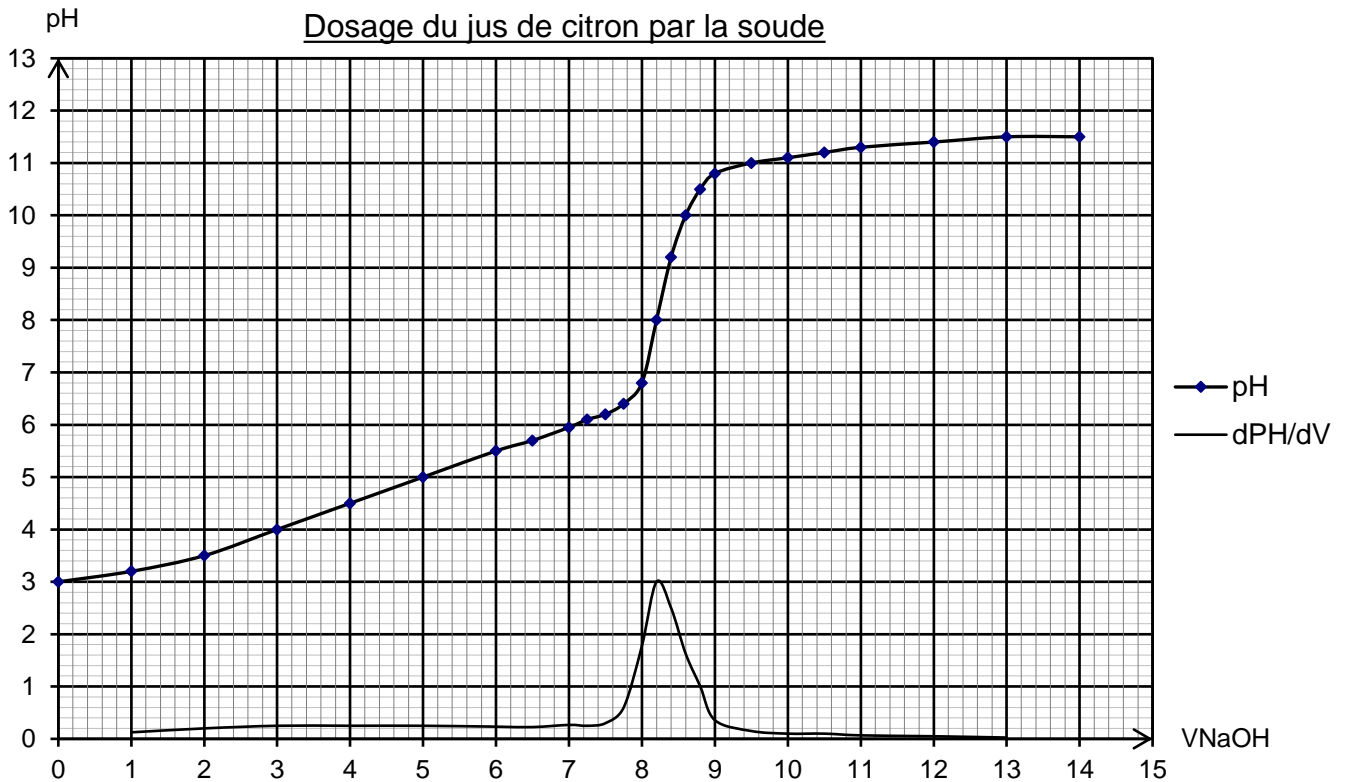
On relève sur la courbe  $pH_{eq} = 5,5$ . L'indicateur coloré approprié est la rouge de méthyle.  
A l'équivalence, la solution passera de jaune (forme basique) à rouge (forme acide).



## Dosage d'un Triacide par suivi pH-métrique

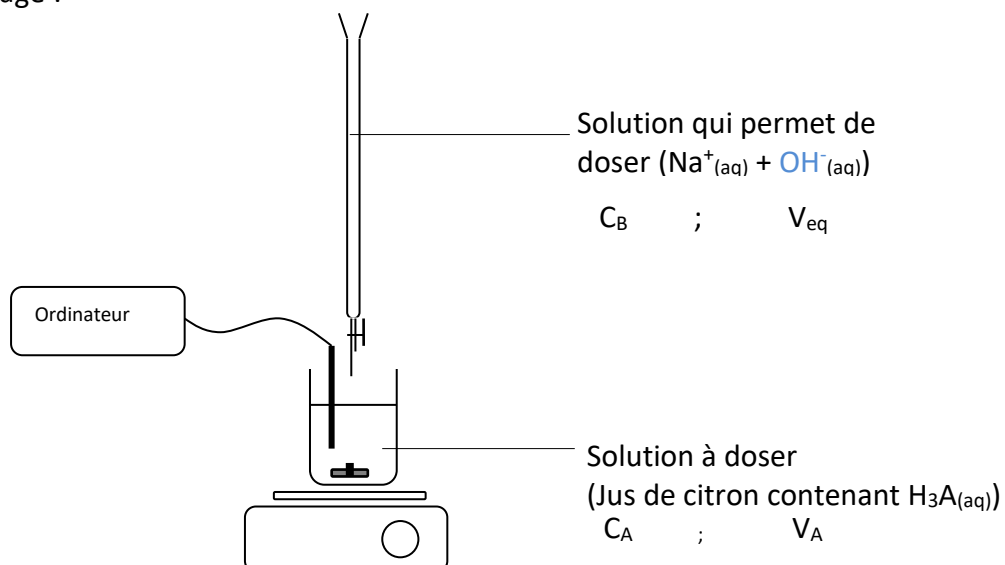
L'acide citrique est un acide présent dans le jus de citron. C'est un triacide qu'on notera  $H_3A$  dont la masse molaire vaut  $M = 192 \text{ g.mol}^{-1}$

On dose  $V_A = 10,0 \text{ mL}$  de jus de citron par de la soude de concentration  $C_B = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

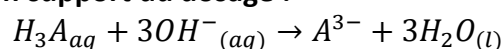


Calculer la masse d'acide citrique présent dans 100mL de jus de citron.

- **Faire un schéma du dispositif de dosage** en indiquant la place des différentes espèces chimiques au début du dosage :



- **Etablir l'équation de la réaction support du dosage :**



- **Rappeler la définition de l'équivalence :**

L'équivalence est le moment où il y a changement de réactif limitant ;  $H_3A$  et  $OH^-$  sont alors introduits en proportion stoechiométriques.



- Traduire la définition de l'équivalence par une relation entre quantités de matières :

	$H_3A + 3OH^-_{(aq)} \rightarrow A^{3-}_{aq} + 3H_2O_{(l)}$		
Coefficients stœchiométriques de l'équation	1	3	X
Quantités de matières à l'équivalence	$n_A$	$n_B$	

A partir du tableau de proportionnalité :  $3n_A = n_B$

- Utilisation des données de l'énoncé :  $n_B = c_B \cdot V_{eq}$

D'où  $C_A \cdot V_A = 3 c_B \cdot V_{eq}$

et donc  $C_A = 3 \frac{c_B \cdot V_{eq}}{V_A}$

- Détermination de l'équivalence :

L'équivalence est atteinte lorsque la courbe  $\frac{dpH}{dV}$  atteint un maximum :  $V_{eq} = 8,2 \text{ mL}$

- Calcul de la concentration C du jus :

A.N.  $C_A = 3 \times \frac{1,0 \times 10^{-1} \times 8,2}{10,0} = 0,25 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

- Masse d'acide dans 100 mL de jus :

$m_A = C \cdot V \cdot M_A$       A.N.  $m_A = 0,25 \times 0,1 \times 192 = 4,8 \text{ g}$

On titre une solution contenant du dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) de concentration inconnue  $c_s$  par une solution de diiode ( $\text{I}_2$ ) de concentration  $c = 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On prélève un échantillon de la solution à titrer de volume  $V_s = 10,0 \text{ mL}$ . On introduit quelques gouttes d'empois d'amidon dans la solution à titrer pour repérer l'équivalence.

Le volume  $V_e$  versé à l'équivalence est égal à  $8,0 \text{ mL}$ .

**Déterminer la concentration  $c_s$  de la solution de dioxyde de soufre.**

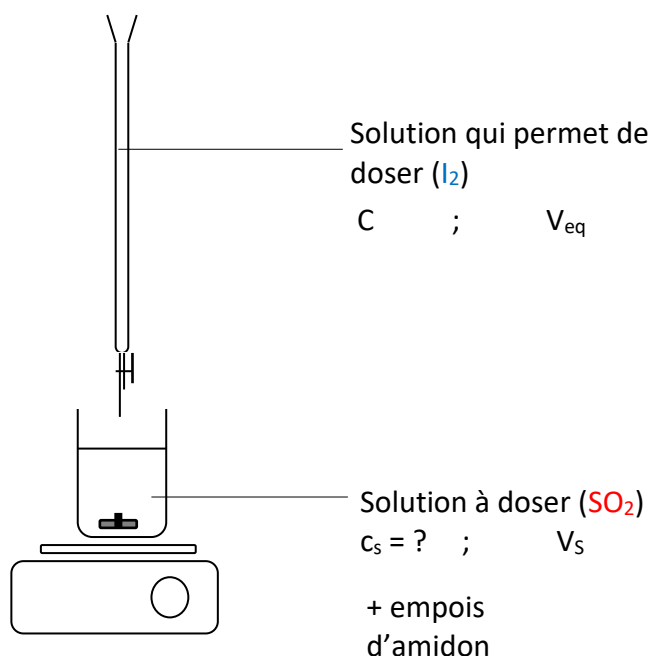
Données :

Couple intervenant dans la réaction :  $\text{I}_2/\text{I}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$

L'empois d'amidon est bleu en présence de diiode.

Méthode de résolution :

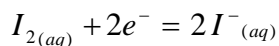
- **Faire un schéma du dispositif de dosage** en indiquant la place des différentes espèces chimiques au début du dosage :



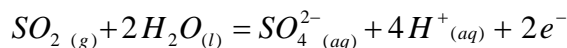
- **Etablir l'équation de la réaction support du dosage :**

- Identifier les espèces qui réagissent ensemble au cours du dosage (surligner sur le schéma)
- Repérer quel est le rôle de chaque espèce (dans le cas d'un dosage acido-basique, 1 acide réagit avec 1 base ; dans le cas d'un dosage rédox, 1 oxydant réagit avec 1 réducteur)

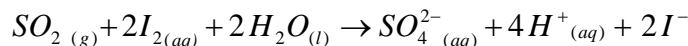
$\text{I}_2$  est un oxydant et subit une réduction :



$\text{SO}_2$  est le réducteur et subit une oxydation :



- Etablir l'équation de la réaction :



- **Rappeler la définition de l'équivalence :**

L'équivalence est le moment où il y a changement de réactif limitant ;  $\text{I}_2$  et  $\text{SO}_2$  sont alors introduits en proportion stoechiométriques.

- **Traduire la définition de l'équivalence par une relation entre quantités de matières :**  
On établit la relation entre les quantités de matière en utilisant un tableau de proportionnalité :

	$SO_{2(g)} + 2I_{2(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2I^-$		
Coefficients stœchiométriques de l'équation	1	2	
Quantités de matières à l'équivalence	n(SO <sub>2</sub> )	n(I <sub>2</sub> )	

A partir du tableau de proportionnalité :  $2 \cdot n(SO_2) = n(I_2)$

- **Utilisation des données de l'énoncé :**

$$n(I_2) = C \cdot V_{eq} \quad \text{et} \quad n(SO_2) = c_s \cdot V_s$$

$$\text{D'où} \quad 2 \cdot c_s \cdot V_s = C \cdot V_{eq}$$

$$\text{et donc} \quad c_s = \frac{C \cdot V_{eq}}{2V_s}$$

- **Détermination de l'équivalence :**

Il s'agit ici d'un dosage colorimétrique : il y a changement de couleur de la solution à l'équivalence.

- Avant l'équivalence : les I<sub>2</sub> ajoutés sont immédiatement consommés par la réaction de dosage.

La solution reste incolore

- Après l'équivalence : les I<sub>2</sub> ajoutés ne sont plus consommés. La solution est bleue.

L'équivalence est repérée lorsque la solution passe de incolore à bleue. Ceci a lieu pour  $V_{eq} = 8,0\text{mL}$

- A.N.  $C_s = \frac{50 \times 8,0}{2 \times 10} = 40\text{mmol.L}^{-1}$