

Révisions

Dosage par étalonnage

- Un **dosage par étalonnage** consiste à déterminer la concentration d'une solution par comparaison d'une grandeur physique à une **gamme d'étalonnage**.
- On peut comparer par exemple la couleur de la solution à doser aux couleurs d'une **échelle de teintes (doc.)** du même soluté, obtenue par **dilutions** d'une solution mère de concentration connue.



Doc. Échelle de teintes utilisée pour un dosage par étalonnage de l'ion permanganate.

Réactions d'oxydoréduction

- Une réaction d'oxydoréduction est la réaction entre l'oxydant d'un couple d'oxydoréduction et le réducteur d'un autre couple.
- Revoir la méthode d'écriture d'une équation d'oxydo-réduction. ▶ Chapitre 2, Cours 1 p. 44

Proportions stœchiométriques

- Dans une équation de réaction chimique, les **nombre**s stœchiométriques des réactifs indiquent dans quelles proportions respectives ils sont consommés.
- Les réactifs sont **introduits dans les proportions stœchiométriques** lorsque les quantités de matière apportées des réactifs sont proportionnelles à leurs nombres stœchiométriques. Si la réaction est totale, alors tous les réactifs sont entièrement consommés à l'état final.

...? Expliquer à l'oral quelles grandeurs physiques (masses, volumes, quantités de matière, etc.) il faut comparer pour savoir si des réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques.

▶ Chapitre 2, Cours 2 p. 45

Exemple

- Une fusée Ariane se propulse à l'aide d'un carburant, $C_2H_8N_2$, et un comburant, N_2O_4 .
- La réaction de combustion est :

$$C_2H_8N_{2(\ell)} + 2N_2O_{4(\ell)} \rightarrow 2CO_{2(g)} + 4H_2O_{(g)} + 3N_{2(g)}$$
- La quantité de matière de $C_2H_8N_2$ embarquée est $n_1 = 1,1 \times 10^5$ mol.
- Pour optimiser la masse de la fusée, les réactifs doivent être embarqués dans les proportions stœchiométriques.
- Vu la stœchiométrie de la réaction, il faut embarquer une quantité de matière de N_2O_4 double de celle de $C_2H_8N_2$, soit $n_2 = 2n_1 = 2,2 \times 10^5$ mol.



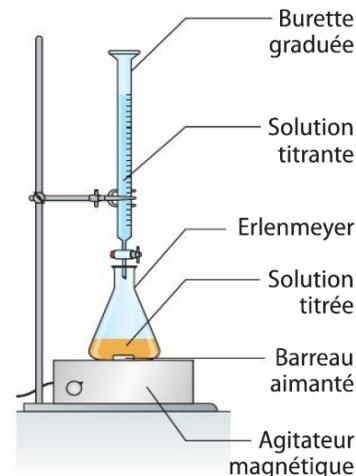
2 Dosage par titrage

Un **titrage**, ou **dosage par titrage**, consiste à déterminer, à l'aide d'une réaction, la concentration d'une espèce chimique dans une solution ou sa quantité de matière dans un certain volume de solution.

a. Définitions et vocabulaire

- La solution à analyser est nommée **solution titrée**. Elle contient l'espèce chimique dont on veut déterminer la concentration ou la quantité de matière, nommée **espèce titrée** ou **réactif titré**.
- Cette espèce va réagir avec une autre espèce chimique, nommée **espèce titrante** ou **réactif titrant**, présente dans une **solution titrante** dont on connaît parfaitement la concentration.
- La mise en présence du réactif titrant et du réactif titré donne lieu à la **réaction support du titrage**, qui doit être totale et rapide.

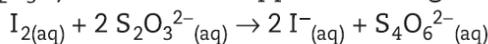
La solution titrante est progressivement apportée, à l'aide d'une **burette graduée** (doc. 6), au mélange réactionnel dans lequel a été introduit un volume précis de solution titrée.



Doc. 6 État initial du montage de titrage.

Exemple

On titre une solution de diiode à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$). La réaction support de titrage est



La solution titrée est la solution de diiode, la solution titrante est la solution de thiosulfate de sodium.

Le réactif titré est le diiode I_2 , le réactif titrant est l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

b. Équivalence du titrage

Au début du titrage, le réactif titré est présent dans le mélange réactionnel et le réactif titrant ne s'y trouve pas.

Lors de l'ajout de solution titrante, le réactif titré est progressivement consommé. Le réactif titrant, sitôt apporté, est consommé.

Lorsqu'on a apporté juste assez de réactif titrant pour consommer tout le réactif titré initialement présent, ni l'un, ni l'autre ne sont présents. Cet état précis du titrage est nommé **équivalence** du titrage.

Si l'on continue d'ajouter du réactif titrant après l'équivalence, la réaction de titrage ne peut plus se produire puisque le réactif titré n'est plus présent. Le réactif titrant est alors apporté en excès.

Définitions de l'équivalence

- À l'équivalence, le réactif titrant et le réactif titré ont été apportés dans les proportions stœchiométriques de la réaction support du titrage.
- Avant l'équivalence, le réactif limitant de cette réaction est le réactif titrant ; après l'équivalence, c'est le réactif titré. L'équivalence est donc l'état du titrage où le réactif limitant de la réaction change.

Exemple

Dans l'exemple du titrage ci-dessus : avant l'équivalence, c'est l'ion thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ qui est le réactif limitant ; après l'équivalence c'est le diiode I_2 . À l'équivalence, l'ion thiosulfate et le diiode ont été apportés dans les proportions stœchiométriques.

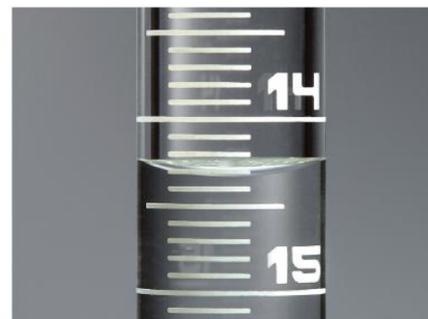
Le **volume équivalent** du titrage, souvent noté V_{eq} , est le volume de solution titrante apporté à l'équivalence (doc. 7).

Précision des mesures

Pour un titrage, on utilise les mesures de volume les plus précises possibles. La solution titrée sera ainsi prélevée à la **pipette jaugée** et la solution titrante apportée par une **burette graduée** (instrument gradué le plus précis).

À retenir

- **Avant l'équivalence**
Réactif limitant = Réactif titrant
- **Après l'équivalence**
Réactif limitant = Réactif titré



Doc. 7 Lecture sur la burette du volume versé : ici 14,3 mL.

c. Repérage de l'équivalence du titrage

Il existe plusieurs méthodes de détermination du volume équivalent. En Première, nous ne traiterons que les deux cas suivants.

- **Cas où le réactif titré est la seule espèce chimique colorée (doc. 8)**
Avant l'équivalence, la coloration du mélange réactionnel disparaît progressivement lors de l'ajout de solution titrante. L'équivalence est atteinte lorsque la **coloration a entièrement disparu**.

- **Cas où le réactif titrant est la seule espèce chimique colorée**
Avant l'équivalence, l'ajout de la solution titrante colorée n'apporte pas de couleur au mélange réactionnel, car le réactif titrant est consommé immédiatement après ajout. À la goutte où sa coloration ne disparaît pas, on atteint l'équivalence (on la dépasse même, d'une goutte maximum). On dit que l'équivalence est atteinte à la **persistance de la couleur** du réactif titrant dans le mélange réactionnel.

Exemple

Dans l'exemple précédent, le diiode, réactif titré, étant la seule espèce colorée, l'équivalence est repérée à la disparition de la couleur jaune.



Doc. 8 Le mélange réactionnel du titrage du diiode :

- a. au début du titrage ;
- b. juste avant l'équivalence ;
- c. à l'équivalence.

d. Exploitation d'un titrage

Les informations nécessaires à l'exploitation du titrage sont :

- les réactifs titré et titrant, l'équation de la réaction support du titrage ;
- le volume V_1 de solution titrée apporté initialement ;
- la concentration c de la solution titrante ;
- le volume équivalent du titrage $V_{\text{éq}}$.

Méthode pour obtenir la quantité de matière n_1 de réactif titré

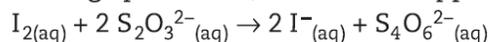
- ① Calculer la quantité de matière de réactif titrant apporté à l'équivalence, $n = cV_{\text{éq}}$.
- ② En étudiant la stœchiométrie de la réaction support du titrage, en déduire la quantité de matière de réactif titré initialement présente.

On peut utiliser un **tableau d'avancement** à l'équivalence afin d'obtenir la relation entre les quantités de matière apportées à l'équivalence.

On en déduit ensuite la concentration $c_1 = \frac{n_1}{V_1}$ de la solution titrée.

Exemple

Dans l'exemple du titrage précédent, la réaction support du titrage est :



Si la quantité de matière de réactif titrant $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ apportée à l'équivalence est $n = cV_{\text{éq}}$, alors vu la stœchiométrie de la réaction, cette quantité de matière est le double de celle de diiode initialement présente.

La quantité de matière de diiode initiale est donc $n_1 = \frac{n}{2}$ soit $n_1 = \frac{cV_{\text{éq}}}{2}$.

Cela se retrouve à l'aide du tableau d'avancement partiel suivant.

À l'équivalence :		$\text{I}_{2(\text{aq})} + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \dots$		
Avancement	Quantité de matière de...	$\text{I}_{2(\text{aq})}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$	
0	...apportée à l'équivalence	c_1V_1	$cV_{\text{éq}}$	
x_{max}	...présente à l'équivalence	$c_1V_1 - x_{\text{max}} = 0$	$cV_{\text{éq}} - 2x_{\text{max}} = 0$	

La concentration de la solution titrée est donc $c_1 = \frac{n_1}{V_1}$ soit $c_1 = \frac{cV_{\text{éq}}}{2V_1}$.

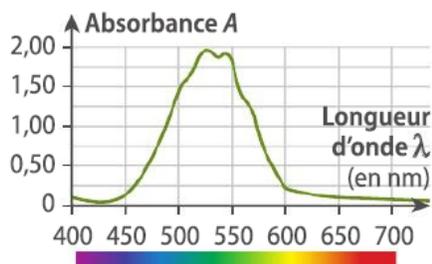
Conseil : ne pas retenir de « formule » toute faite, mais refaire le raisonnement à chaque fois et bien rédiger.

Astuce : au brouillon, on peut réaliser un tableau d'avancement partiel ne faisant apparaître que les réactifs, car les produits n'importent pas ici. Seuls l'état initial et l'état final sont utiles.

Objectif : déterminer la quantité de matière ou la concentration d'une espèce chimique en solution

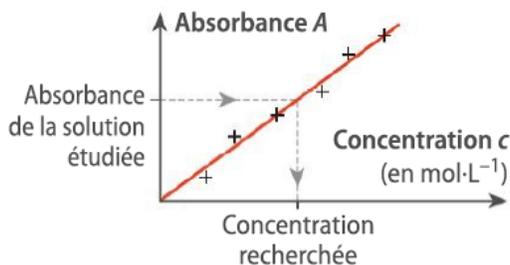
Dosage par étalonnage colorimétrique

1. À l'aide du **spectre d'absorption** ou de la **couleur de la solution**, choisir la longueur d'onde de travail au maximum d'absorption.



2. Réaliser l'**échelle de teintes**, puis la **droite d'étalonnage**.

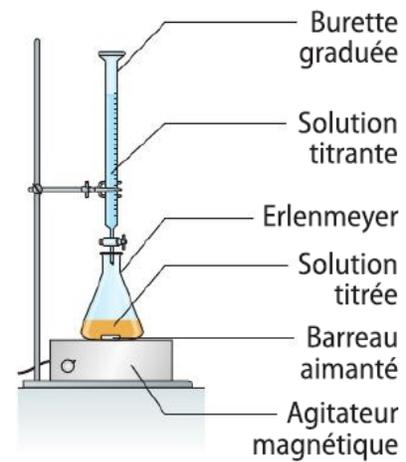
3. À l'aide de l'étalonnage, faire le lien entre **absorbance A** et **concentration c** .



Loi de Beer-Lambert : l'absorbance est proportionnelle à la concentration du soluté absorbant.

Titrage avec repérage colorimétrique de l'équivalence

1. Réaliser le **montage** de titrage.



2. Verser progressivement la **solution titrante** dans la **solution titrée** et repérer l'**équivalence** grâce au changement de couleur du mélange réactionnel. Le volume versé est alors appelé **volume équivalent**.
3. Faire le lien entre le **volume équivalent** et la **quantité de matière** initiale d'espèce titrée.

Définition de l'équivalence

À l'équivalence, le **réactif titrant** et le **réactif titré** ont été apportés dans les proportions stœchiométriques de la réaction support du titrage.