



Chimie: Méthodes et techniques

POINT MÉTHODE 1: DILUTION, BILAN DE MATIÈRE D'UNE RÉACTION CHIMIQUE ET TITRAGE

1. La dilution

La dilution consiste à diminuer ou augmenter le volume de la solution par ajout de solvant. La dilution a pour effet de diminuer la concentration molaire ou massique d'une espèce E constituant le soluté.

Le raisonnement dit de dilution permet de déterminer la valeur d'une concentration, d'un volume à prélever, d'un choix de verrerie par exemple. Ce raisonnement est le suivant :

Lors de la dilution la quantité de l'espèce E se conserve :

$$n_E^{\text{dans } S_{\text{mère}}} = n_E^{\text{dans } S_{\text{fille}}} \Rightarrow C_m V_m = C_f V_f \quad \text{ou} \quad m_E^{\text{dans } S_{\text{mère}}} = m_E^{\text{dans } S_{\text{fille}}} \Rightarrow \tau_m V_m = \tau_f V_f$$

Cas où des concentrations molaires sont données ou recherchées

Cas où des concentrations massiques sont données ou recherchées

Ce raisonnement est à adapter aux situations en termes de notations.

Exemple 1. Quelles sont les valeurs de concentration en diode de solutions filles d'une échelle de teinte disponible sur le bureau préparée à partir d'une solution mère de concentration $C_0 = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$?



D'après : <http://ecole-hopital-nantes.over-blog.com/>

N° i de la solution	0	1	2	3	4
Solution fille S_i	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4
V_i (mL)	10	8	6	4	2
$V_i(\text{eau})$ (mL)	0	2	4	6	8
C_i (mol.L ⁻¹)	$6,0 \times 10^{-3}$?	?	?	?

Exemple 2. Quels éléments de verrerie doit-on utiliser pour diluer 20 fois une solution S de glucose parmi les suivants : Burette graduée (25 mL, 50 mL), fiole jaugée (50 mL, 100 mL, 250 mL), erlenmeyer (50 mL, 100 mL, 250 mL), bécher (50 mL, 100 mL, 250 mL), éprouvette graduée (10 mL, de 20 mL, 50 mL).

2. Bilan de matière d'une réaction chimique

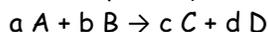
L'équation d'une réaction modélisant une transformation chimique se limite à l'écriture des réactifs et au produit. Avec a, b, c et d pour désigner les coefficients stœchiométriques, A et B qui disparaissent et C et D qui se forment, on peut écrire :

- dans le cas d'une transformation totale : $a A + b B \rightarrow c C + d D$
- dans le cas d'une transformation limitée : $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

NB :

- La transformation est totale si un des réactif (dit limitant) est consommé entièrement dans l'état final, ou si tous les réactifs le sont (mélange di stœchiométrique). L'avancement de la réaction atteint dans l'état final une valeur maximale.
- L'avancement d'une réaction est en fait limité par l'avancement de la réaction inverse qui peut se produire simultanément. Si l'avancement final d'une réaction, déterminé par une mesure (pH, conductivité, absorbance, etc) dans l'état final est inférieur l'avancement maximal, déterminé à partir des quantités initiales de réactifs en supposant la transformation totale, la transformation est dite limitée (elle n'est pas totale). Lorsque les deux réactions (sens direct de l'équation et sens inverse) se produisent à la même vitesse, un équilibre est atteint (symbolisé par la double flèche dans l'écriture de l'équation d'une réaction modélisant une transformation limitée).

Dans le cas d'une transformation **totale** (avec a, b, c et d les coefficients stœchiométriques, pour A et B qui disparaissent et C et d qui se forment), on peut écrire pour équation de réaction :



Si **A est le réactif limitant** :

$$n_A^{\text{final}} = 0 \text{ mol} \quad \frac{n_B^{\text{final}}}{d} = \frac{n_A^{\text{initial}}}{a} \quad \left(= \frac{n_B^{\text{consommé}}}{b} = \frac{n_C^{\text{final}}}{c} \right) \quad n_B^{\text{final}} = n_B^{\text{initial}} - n_B^{\text{consommé}}$$

Pour être dans les proportions stœchiométriques il faut :

$$\frac{n_A^{\text{initial}}}{a} = \frac{n_B^{\text{initial}}}{b} \quad \text{Relation à exploiter notamment dans le cas d'un titrage direct sans tableau d'avancement}$$

$$n_A^{\text{final}} = 0 \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_B^{\text{final}} = 0 \text{ mol} \quad \text{Relation à exploiter notamment dans le cas d'un titrage direct sans tableau d'avancement}$$

Les raisonnements ci-dessus sont à adapter aux situations en termes de notations, notamment dans le cas des titrages.

3. Titrages

Un dosage a pour but de déterminer la concentration molaire ou massique, la quantité ou la masse d'une espèce en solution. On peut classer les dosages de la manière suivante :

Dosage par étalonnage	Dosage par titrage (ou simplement titrage)	
<p>À partir d'une solution mère de concentration en E connue, on réalise une série de solutions filles (étalon) de concentrations connues. La comparaison de la teinte, de l'absorbance (si E est une espèce colorée), de la conductance (si E est ionique), du pH... de la solution à doser avec celle des solutions étalon permet de déterminer l'encadrement ou la valeur de la concentration recherchée.</p>	<p>Lors d'un dosage par titrage, on réalise une réaction chimique pour déterminer la concentration molaire ou massique [ou encore la quantité ou la masse] de l'espèce E à titrer.</p> <p>La réaction de dosage doit avoir les caractéristiques suivantes : <i>elle doit être totale, unique (ou univoque), rapide (*)</i></p> <p>L'équivalence du dosage correspond au changement de réactif limitant.</p> <p>A l'équivalence d'un titrage les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques.</p> <p>L'équivalence d'un dosage doit être facilement repérable : elle peut être repérée, par exemple, par un changement de teinte du milieu réactionnel ou d'un indicateur coloré adapté, appelé indicateur de fin de réaction ou encore grâce au relevé de mesures faites avec un conductimètre ou un pHmètre selon la modification de grandeur (conductance ou pH) qui s'opère dans le mélange suite à la réaction de titrage.</p>	
	Titration directe	Titration indirecte
	<p>Lors d'un dosage par titrage direct, la réaction de dosage se fait entre l'espèce E à titrer et un réactif T, dit titrant, de concentration connue.</p>	<p>Lors d'un dosage par titrage indirect, la réaction de dosage mettant en jeu le réactif titrant T ne fait pas intervenir l'espèce E à titrer.</p>

Exemple 3 : On réalise le dosage de $V_2 = 10 \text{ mL}$ de solution S_2 d'ion fer (II) $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ par une solution S_1 acidifiée de permanganate de potassium $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{MnO}_4^-(\text{aq})$ de concentration $C_1 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

La réaction d'oxydation des ions fer (II) par les ions permanganates conduit à la formation d'ions fer (III) $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ et d'ions manganèse (II) $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$.

Le volume de solution S_1 qu'il faut verser pour atteindre l'équivalence est $V_E = 16 \text{ mL}$.

1. Quelles sont les caractéristiques et quelle est l'équation et de la réaction support du dosage ?
2. Déterminer la concentration des ions fer (II) dans la solution S_2 .
3. De quel type de dosage s'agit-il ?

(*) *totale* \Rightarrow pour pouvoir consommer entièrement le réactif à doser

unique \Rightarrow le dosage ne doit pas être perturbé par d'autres espèces que celles mises en jeu dans le dosage

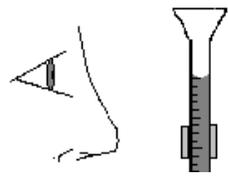
rapide \Rightarrow « instantanée » \Rightarrow pour assurer le repérage précis de l'équivalence dans le temps



Chimie: Méthodes et techniques

POINT MÉTHODE 2: FICHE TECHNIQUE POUR DEUX MANIPULATIONS COURANTES LORS D'UN DOSAGE

PREPARER UNE BURETTE

1. Rincer avec la solution	2. Purger	3. Faire de zéro
	 <p>Le robinet étant ouvert complètement, tapoter ici pour éliminer les bulles d'air</p>	
<p>Placer un pot poubelle sous la burette. Ouvrir le robinet de la burette et verser, à l'aide d'un becher, un petit peu de solution le long de la paroi interne de la burette. Attendre que la solution soit évacuée complètement.</p>	<p>Fermer le robinet et remplir la burette de solution. Ouvrir complètement le robinet et, pendant que la solution coule, tapoter la base de la burette (tube en plastique d'évacuation) afin d'éliminer les bulles d'air.</p>	<p>Fermer le robinet et remplir la burette de solution. Ouvrir un petit peu le robinet et ajuster le niveau de solution afin que le bas du ménisque coïncide avec la graduation zéro de la burette.</p>

PIPETER

1. Verser un peu de solution mère dans un petit pot (ou becher)	2. Rincer la pipette	3. Prélever la solution correctement	4. Ajuster au trait de jauge correctement.	5. Transvaser correctement puis compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Appeler l'évaluateur, boucher et homogénéiser.
		 <p>Roulette latérale pour prélever</p>	 <p>Roulette latérale pour ajuster</p> <p>Le bas du ménisque au niveau du trait de jauge</p> <p>Pipette verticale hors de la solution contre la paroi du petit pot</p>	 <p>Piston latéral pour vider</p> <p>Pipette verticale contre la paroi de la fiole</p>
<p>Ne jamais pipeter directement dans une fiole ou un flacon.</p>	<p>Prélever un peu de solution et faire circuler le liquide le long de la paroi interne de la pipette. Vider dans un pot poubelle.</p>	<p>Tenir la pipette à deux mains. La pipette étant verticale, prélever de la solution en dépassant le trait de jauge.</p>	<p>Sortir la pipette du liquide. Incliner le petit pot et appuyer la pipette contre la paroi interne du petit pot. Lors de l'ajustage, la pipette doit être verticale, hors du liquide.</p>	<p>Transvaser la solution sans pertes (la pipette ne doit pas bouger) Tenir la pipette verticale contre le verre de la fiole. Vider la pipette en appuyant sur le piston latéral de l'aspirette. Démonter le système de pipetage et rincer la pipette.</p>



Chimie: Méthodes et techniques

ELEMENTS DE REPONSES POUR LES EXEMPLES DU POINT MÉTHODE 1

Exemple 1. Lors de la dilution la quantité de diiode se conserve :

$$n_{I_2}^{\text{dans } S_0} = n_{I_2}^{\text{dans } S_i} \Rightarrow C_0 V_0 = C_i (V_i + V_{\text{eau}}) \Rightarrow C_i = \frac{C_0 V_0}{(V_i + V_{\text{eau}})}$$

AN (A détailler dans un seul cas puis remplir le tableau) : $C_1 = C_i = \frac{6,0 \times 10^{-3} \times 8,0 \times 10^{-3}}{(8,0 + 2,0) \times 10^{-3}} = 4,8 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

N° i de la solution	0	1	2	3	4
Solution fille S _i	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
V _i (mL)	10	8	6	4	2
V _i (eau) (mL)	0	2	4	6	8
C _i (mol.L ⁻¹)	6,0 × 10 ⁻³	4,8 × 10 ⁻³	3,6 × 10 ⁻³	2,4 × 10 ⁻³	1,2 × 10 ⁻⁴

Exemple 2.

Réponse courte (valable en TP pour un choix rapide sans justification à donner) :

On pense, on dit ou on écrit : La dilution à 20 fois impose de diviser par 20 la concentration donc de prélever un volume de solution mère 20 fois inférieure à celui de la solution mère.

Réponse argumentée (si justification à donner ou si on est « perdu ») : Lors de la dilution, la quantité de

glucose se conserve : $n_{\text{glucose}}^{\text{dans } S} = n_{\text{glucose}}^{\text{dans } S'} \Rightarrow CV = C'V' \Rightarrow CV = \frac{C}{20} V' \Rightarrow V = \frac{1}{20} V'$

Le choix à effectuer dépend de la verrerie disponible. Erlenmeyer et bécher ne sont pas des instruments de mesure de volume. Ils sont à éliminer. Un bécher (dont le volume est supérieur à deux à cinq fois celui du le prélèvement) est néanmoins nécessaire pour prélever la solution mère (on ne pipette pas directement dans un flacon ou une fiole et on ne remplit pas non plus une fiole avec un flacon ou une fiole !) et son volume est supérieur à deux à cinq fois celui du le prélèvement)

Dans le cas de l'exemple, le choix attendu est :

Pipette jaugée de 5,0 mL + fiole jaugée de 100 mL + bécher 50 mL

En TP, tout dépend du matériel disponible. Par précision décroissante, les choix peuvent être :

- Pipette jaugée de 5,0 mL + fiole jaugée de 100 mL + bécher 50 mL (ou 100 mL)
- Pipette graduée de 5,0 mL + fiole jaugée de 100 mL + bécher 50 mL (ou 100 mL)
- Burette graduée de 25 mL (*graduée tous les 0,05 mL notamment*) + fiole jaugée de 100 mL ou 250 mL + bécher 50 mL (ou 100 mL). Ce choix s'impose notamment si plusieurs dilutions sont à enchaîner.
- Burette graduée de 50 mL + fiole jaugée de 100 mL ou 250 mL + bécher 50 mL (ou 100 mL). Ce choix s'impose notamment si plusieurs dilutions sont à enchaîner.
- Eprouvette graduée de 10 mL + fiole jaugée de 100 mL + bécher 50 mL (ou 100 mL).

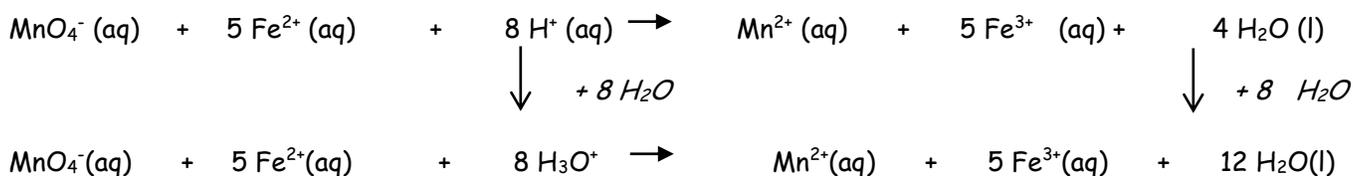
Exemple 3 :

1. La réaction de dosage est totale, unique (ou univoque) et rapide.

L'écriture de son équation passe par celles des couples ox/red et des demi-équations électroniques :

Couples	Démi-équations électroniques		Conseils : Rechercher l'oxydant ou le réducteur associé à des espèces monoatomiques en priorité.
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) / \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	$\text{Fe}^{3+} + e^{-} = \underline{\text{Fe}^{2+}}$	[1]	
$\text{MnO}_4^{-}(\text{aq}) / \text{Mn}^{2+}(\text{aq})$	$\underline{\text{MnO}_4^{-}} + 8 \text{H}^{+} + 5 e^{-} = \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	[2]	Ecrire les demi-équations avec H^{+} puis, si nécessaire, écrire l'équation bilan avec H_3O^{+} en ajoutant, de part et d'autre de l'équation, autant d' H_2O que d'ions H^{+} .

▪ Avec $[1] \times 5 + [2]$ à retourner (réaction de MnO_4^{-} avec Fe^{2+} souligné ci-dessus), on aboutit à :



Une des deux équations convient ici mais il s'agit de savoir écrire la seconde si nécessaire.

2. À l'équivalence, les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques :

$$\frac{n_{\text{MnO}_4^{-}}^{\text{versé}}}{1} = \frac{n_{\text{Fe}^{2+}(\text{aq})}^{\text{prélevé}}}{5} \text{ soit } C_1 V_E = \frac{C_2 V_2}{5}$$

$$\text{Ainsi : } C_2 = \frac{5 C_1 V_E}{V_2} \quad \text{AN: } C_2 = \frac{5 \times 5,0 \times 10^{-2} \times 16 \times 10^{-3}}{10 \times 10^{-3}} = 4,0 \times 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$$

3. Le dosage est un titrage direct car l'espèce à titrer (réactif titré), l'ion fer II, réagit avec l'espèce titrante (réactif titrant) l'ion permanganate.