

Dosages — Oxydoréduction

PREMIÈRE

1 Oxydant, réducteur et couple Ox/Red

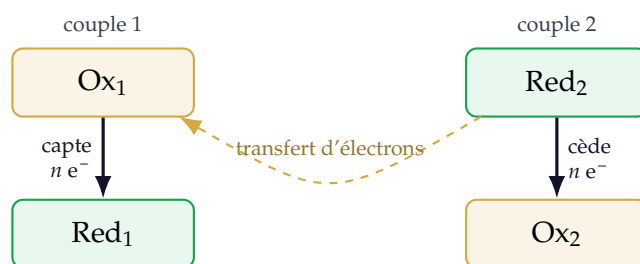
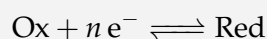
Définition

Une **réaction d'oxydoréduction** est une transformation au cours de laquelle se produit un **transfert d'électrons** entre deux espèces chimiques.

- un **oxydant** est une espèce capable de **capter** un ou plusieurs électrons ;
- un **réducteur** est une espèce capable de **céder** un ou plusieurs électrons.

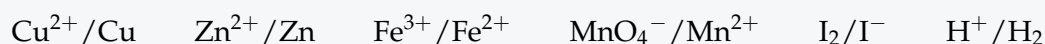
Définition

Un **couple oxydant/réducteur Ox/Red** est constitué de deux espèces qui se transforment l'une en l'autre par échange d'électrons. On l'écrit **oxydant d'abord**, et on lui associe une **demi-équation électronique** :



Rappel

Quelques couples à connaître :



2 Écrire une demi-équation électronique

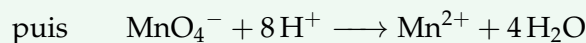
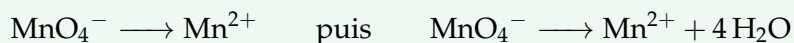
Méthode

En milieu acide, pour le couple Ox/Red, on procède **dans cet ordre** :

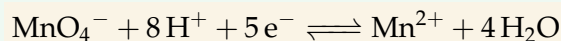
1. écrire Ox à gauche et Red à droite ;
2. équilibrer l'élément **caractéristique** (autre que H et O) ;
3. équilibrer l'élément **oxygène** avec des molécules H_2O ;
4. équilibrer l'élément **hydrogène** avec des ions H^+ ;
5. équilibrer les **charges** avec des électrons e^- .

Méthode

Exemple : Couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$.



Charges : à gauche $-1 + 8 = +7$, à droite $+2$. Il faut donc ajouter 5 électrons à gauche :

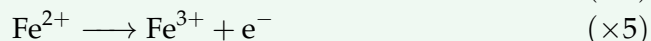
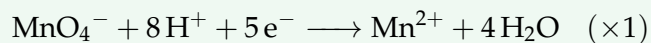
**3 Équation d'une réaction d'oxydoréduction****Méthode**

Pour établir l'équation à partir de deux couples :

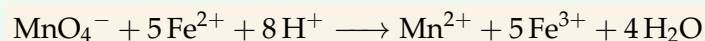
1. écrire les deux demi-équations, dans le **sens où elles se produisent** (l'oxydant est réduit, le réducteur est oxydé) ;
2. multiplier chaque demi-équation par un coefficient de sorte que le **nombre d'électrons cédés soit égal au nombre d'électrons captés** ;
3. additionner membre à membre ; les électrons **disparaissent** de l'équation finale.

Méthode

Exemple : Action des ions permanganate MnO_4^- sur les ions fer(II), couples $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$.



En additionnant, les 5 électrons se simplifient :

**Rappel**

Vérification systématique : l'équation doit être équilibrée en *éléments* **et** en *charges*.

Ici : charges à gauche $-1 + 5 \times (+2) + 8 \times (+1) = +17$; à droite $+2 + 5 \times (+3) = +17$. ✓

4 Titrage avec suivi colorimétrique**Définition**

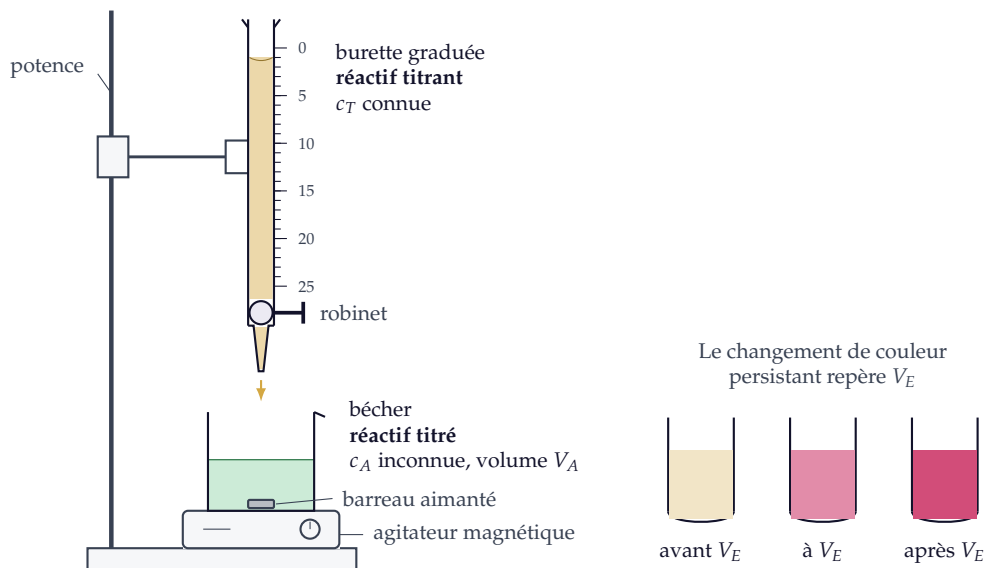
Un **titrage** permet de déterminer la quantité de matière (donc la concentration) d'une espèce en solution, appelée **réactif titré**, à l'aide d'une solution de concentration connue, le **réactif titrant**, versée progressivement à la burette.

La réaction support du titrage doit être **totale, rapide et unique**.

Définition

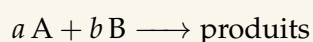
L'**équivalence** est l'instant du titrage où les réactifs ont été introduits dans les **proportions stœchiométriques** : ils ont alors été **totale-ment consommés** tous les deux.

Le volume de titrant versé à cet instant est noté V_E , **volume équivalent**.



Propriété

Relation à l'équivalence. Pour une réaction support d'équation



où A est le réactif titré et B le réactif titrant, on a à l'équivalence :

$$\boxed{\frac{n_A}{a} = \frac{n_{B,\text{versé}}}{b}} \quad \text{soit} \quad \frac{c_A \times V_A}{a} = \frac{c_B \times V_E}{b}$$

d'où l'on tire la concentration cherchée :

$$c_A = \frac{a}{b} \times \frac{c_B \times V_E}{V_A}$$

Méthode

Exemple : On titre $V_A = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution de Fe^{2+} par une solution de permanganate de potassium de concentration $c_B = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$. L'équivalence est repérée pour $V_E = 12,5 \text{ mL}$.
Équation : $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$, donc $a = 5$ (pour Fe^{2+}) et $b = 1$.

$$\frac{c_A \times V_A}{5} = \frac{c_B \times V_E}{1} \iff c_A = \frac{5 \times c_B \times V_E}{V_A} = \frac{5 \times 2,0 \times 10^{-2} \times 12,5}{20,0} = 6,3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Remarque : les volumes peuvent rester en mL car ils apparaissent en **rapport**.

Repérage colorimétrique de l'équivalence

Le permanganate MnO_4^- est violet, l'ion Mn^{2+} est incolore.

- **Avant l'équivalence :** MnO_4^- est le réactif limitant, il est consommé au fur et à mesure. La solution reste incolore (ou jaune pâle).

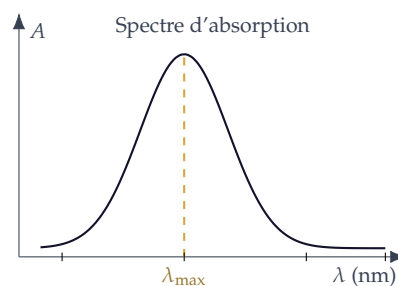
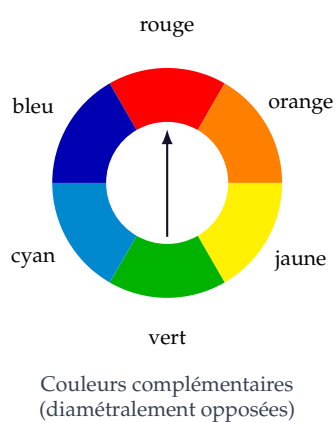
- **À l'équivalence** : le **réactif limitant change**. La première goutte en excès colore durablement la solution en **rose persistant** : on note V_E .
- **Après l'équivalence** : MnO_4^- s'accumule, la couleur violette s'intensifie.

5 Dosage par étalonnage : couleur et loi de Beer-Lambert

Définition

Une solution colorée **absorbe** certaines radiations de la lumière blanche et transmet les autres. La couleur perçue est la **couleur complémentaire** de celle qui est le plus absorbée.

Le **spectre d'absorption** $A = f(\lambda)$ donne l'absorbance en fonction de la longueur d'onde ; son maximum est noté λ_{max} .



Propriété

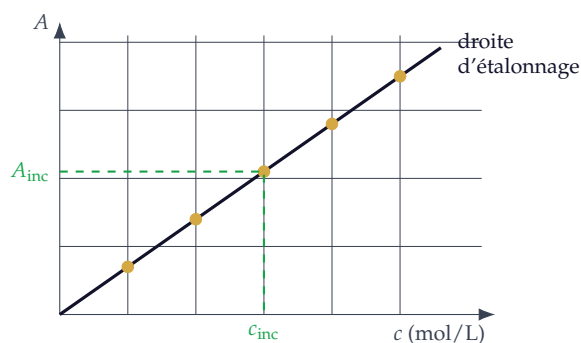
Loi de Beer-Lambert. Pour une solution diluée d'une espèce colorée, à une longueur d'onde fixée (en général λ_{max}) :

$$A = k \times c$$

L'absorbance A (sans unité) est **proportionnelle** à la concentration c du soluté coloré. Le coefficient k dépend de l'espèce, de λ et de la largeur de la cuve.

Dosage par étalonnage spectrophotométrique

1. Préparer une **gamme étalon** : plusieurs solutions de concentrations connues, par dilutions successives d'une solution mère.
2. Régler le spectrophotomètre sur λ_{max} et faire le **blanc** avec le solvant.
3. Mesurer A pour chaque solution étalon, puis tracer la **droite d'étalonnage** $A = f(c)$.
4. Mesurer A_{inc} pour la solution inconnue et lire (ou calculer) sa concentration.



Méthode

Exemple : La droite d'étalonnage a pour équation $A = 2,8 \times c$ (avec c en mol/L). Une solution inconnue donne $A_{\text{inc}} = 0,84$.

$$c_{\text{inc}} = \frac{A_{\text{inc}}}{k} = \frac{0,84}{2,8} = 0,30 \text{ mol/L}$$

À retenir

Demi-équation : élément caractéristique, puis H_2O , puis H^+ , puis e^- .

Équation bilan : on égalise le nombre d'électrons échangés, puis on additionne.

À l'équivalence : $\frac{n_{\text{titré}}}{a} = \frac{n_{\text{titrant versé}}}{b}$ — les deux réactifs sont totalement consommés, et c'est le changement de réactif limitant qui provoque le changement de couleur.

Beer-Lambert : $A = k c$ — l'absorbance est proportionnelle à la concentration. Le titrage *consomme* l'espèce ; le dosage par étalonnage, lui, est **non destructif**.