

Traitement quantitatif d'une réaction chimique

Application aux dosages

par André GILLES
Lycée Déodat de Séverac - 31000 Toulouse

La méthode de traitement des dosages présentée par R. MEYER dans l'article [1] intitulé «Différents types de dosages : détermination de la concentration d'un réactif par dosage et du rendement d'une réaction» a le mérite de la simplicité mais aussi l'inconvénient de laisser en mémoire une relation de proportionnalité entre les quantités de matière et les nombres stœchiométriques de l'équation de réaction. On observe ensuite l'utilisation de cette relation lorsque les proportions de réactifs ne sont pas stœchiométriques, ce qui conduit à des résultats catastrophiques. L'expérience montre que les élèves ont beaucoup plus de mal à maîtriser cette technique. Nous proposons ici une méthode plus générale du traitement quantitatif de la réaction chimique dont l'usage est d'ailleurs largement répandu. Elle s'appuie sur la notion d'avancement de réaction qui peut être introduite dès le début de l'enseignement de la chimie [2, 3]. Elle présente l'avantage de s'appliquer sans difficulté à toutes les situations, sans particulariser outre mesure l'*équivalence*, qui n'est qu'un point particulier au cours d'un dosage.

Nous allons présenter la méthode sur l'exemple un peu compliqué du dosage en retour de l'éthanol par oxydation par les ions dichromate en excès, puis dosage de l'excès des ions dichromate par une solution étalonnée d'ions Fe^{2+} .

L'équation d'oxydation de l'éthanol par les ions dichromate montre que trois moles d'éthanol nécessitent deux moles d'ions dichromate ; et donc $2x$ moles d'éthanol sont oxydées par $3x$ moles d'ions dichromates. On peut donc dresser le tableau 1.



Quantité introduite à t=0	$n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}(0)$	$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}(0)$	0	0
Quantité restante à t	$n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}(0) - 2x$	$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}(0) - 3x$	4x	3x

Tableau 1

L'alcool est en défaut, c'est donc la quantité restante qui s'annule en premier :

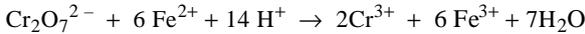
$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}(0) - 3x = 0$$

L'avancement de la réaction x est alors égal à $\frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}(0)}{3}$.

Il reste donc une quantité d'ions dichromate égale à :

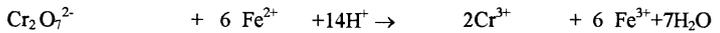
$$n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}(0) - 2 \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}(0)}{3}$$

qui est dosée par la solution étalon d'ions Fe^{2+} suivant l'équation :



Soit y l'avancement de cette deuxième réaction.

Noter la présence des ions Cr^{3+} formés dans la précédente réaction en quantité égale à 4x.



Quantité introduite lors du dosage	$n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}(0) - 2 \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}(0)}{3}$	$n_{\text{Fe}^{2+}}$	$4 \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}(0)}{3}$	0
Quantité restante	$n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}(0) - 2 \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}(0)}{3} - y$	$n_{\text{Fe}^{2+}} - 6y$	$4 \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}(0)}{3} + 2y$	6y

Tableau 2

La quantité d'ions Fe^{2+} introduite varie au cours du dosage ; elle prend la valeur $n_{\text{Fe}^{2+}}^E$ à l'équivalence.

L'équivalence est atteinte lorsque les quantités restantes des deux réactifs s'annulent simultanément en supposant la réaction totale ; aucun des deux réactifs n'est en excès à l'équivalence :

$$n_{Cr_2O_7^{2-}}(0) - 2 \frac{n_{C_2H_5OH}(0)}{3} - y = n_{Fe^{2+}}^E - 6y = 0$$

Il s'ensuit :

$$n_{Fe^{2+}}^E = 6 \left(n_{Cr_2O_7^{2-}}(0) - 2 \frac{n_{C_2H_5OH}(0)}{3} \right)$$

La méthode permet donc de traiter l'équivalence comme un point particulier qui résulte de l'intersection de deux situations différentes : avant ou après l'équivalence l'un des deux réactifs est en excès et l'avancement y est obtenu en annulant la quantité restante de l'espèce en défaut. On peut illustrer ces deux situations en traçant sur un même graphique les courbes représentant les variations des quantités restantes des différentes espèces au cours du dosage [4] (voir figure 1).

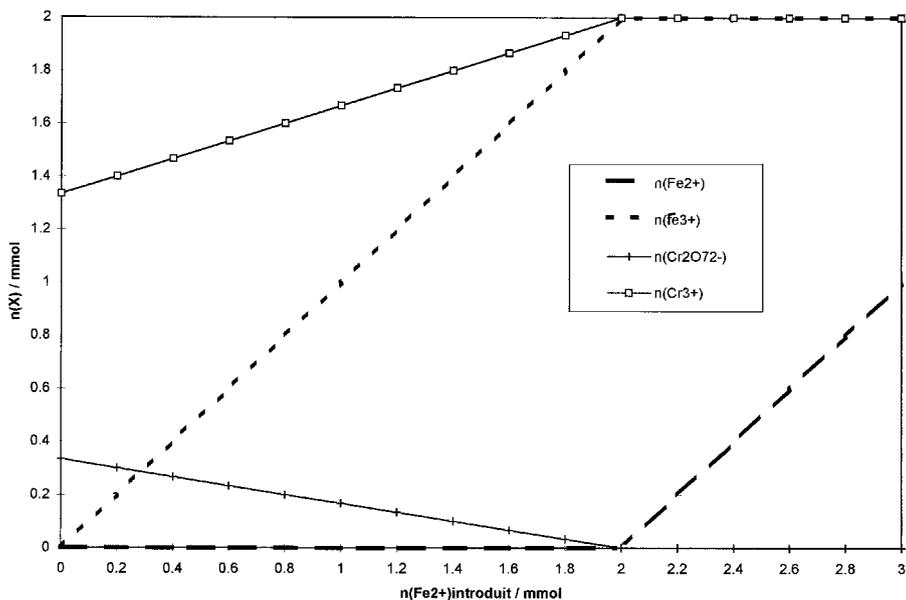


Figure 1 : Évolution des quantités de matière des espèces présentes lors du dosage en retour de 1 mmol d'éthanol par 1 mmol d'ions dichromate en fonction de la quantité d'ions Fe^{2+} introduite. On observe bien qu'à l'équivalence les quantités restantes de dichromates et de Fe^{2+} s'annulent simultanément.

La méthode peut être présentée de façon générale :



Quantités introduites	$n_{A(0)}$	$n_{B(0)}$	$n_{C(0)}$	$n_{D(0)}$
Quantités restantes	$n_{A(0)} - \alpha x$	$n_{B(0)} - \beta x$	$n_{C(0)} + \gamma x$	$n_{D(0)} + \delta x$

Tableau 3

Les quantités restantes sont donc obtenues en ajoutant ou en retranchant la quantité apparue ou disparue qui est égale au produit du nombre stœchiométrique par l'avancement de la réaction x . Aucune de ces quantités ne peut être négative. La réaction est *limitée* par la valeur de l'avancement qui rend la première des quantités de réactifs nulle.

Dans le cas d'un dosage, l'équivalence est réalisée lorsque les quantités restantes de réactifs s'annulent simultanément en supposant la réaction totale. Ici cela donne : $n_{A(0)} - \alpha x = n_{B(0)} - \beta x$; soit :

$$\frac{n_{A(0)}}{\alpha} = \frac{n_{B(0)}}{\beta}$$

Le résultat est bien évidemment le même que celui que propose R. MEYER mais la méthode n'impose pas de mémoriser cette relation de proportionnalité.

Remarque : l'avancement de réaction, qui est une quantité de matière et à ce titre s'exprime en moles, est plus généralement désigné par la lettre ξ (ksi) dont l'usage à un niveau élémentaire d'enseignement peut compliquer inutilement la présentation.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. MEYER : «*Différents types de dosages, détermination de la concentration d'un réactif par dosage et du rendement d'une réaction*» - Voir ce B.U.P. page 1133.
- [2] F. ROUQUEROL et M. LAFFITTE : «*Plaidoyer pour l'utilisation chimique*» - B.U.P. n° 674, 1985, p. 1073.
- [3] F. ROUQUEROL et M. LAFFITTE : «*Le moteur des réactions chimiques*» - B.U.P. n° 704, p. 562.
- [4] J.-C. BEQUET et Ph. JULLIARD : «*Mise en évidence de la linéarité cachée dans les dosages*» - B.U.P. n° 774, p. 923.