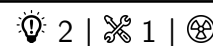



Titrages, acido-basité, précipitation

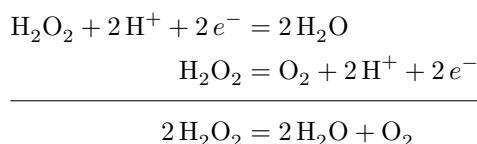
S'entraîner

Exercice 1 : Dosage de l'eau oxygénée par manganométrie

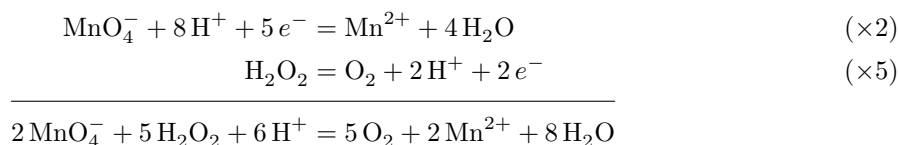


 ▷ Titration direct ;
▷ Oxydoréduction.

1 L'eau oxygénée se décompose spontanément par **dismutation**,



2 Le permanganate étant un oxydant, l'eau oxygénée agit en réducteur dans la réaction de titrage,



Son caractère quantitatif peut être constaté par la règle du gamma, voir figure 1, ou par superposition de diagrammes de prédominance disjoints. Il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction, elle peut donc naturellement être suivie par **potentiométrie**, mais aussi par **colorimétrie** car les ions permanganate sont fortement colorés (en violet).

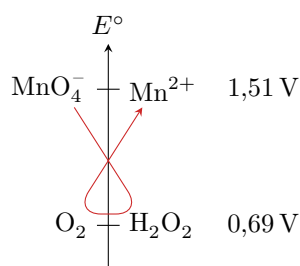


Figure 1 – Caractère quantitatif de la réaction de titrage.

3 L'acide sulfurique sert à fortement **acidifier le milieu**, ce qui est nécessaire car la réaction de titrage consomme des ions H^+ , ils doivent donc être en excès dans le milieu réactionnel. L'eau distillée permet d'augmenter le volume du milieu réactionnel, ce qui est par exemple nécessaire pour plonger les électrodes du suivi potentiométrique. Ces deux ajouts n'ont aucun impact sur le résultat du dosage, car ils ne modifient pas la quantité de matière d'eau oxygénée présente dans le bécher.

— Rappelons que dans un titrage, ce sont les quantités de matière qui comptent, pas les concentrations !

4 La solution S est diluée vingt fois par rapport à la solution commerciale. Ainsi, il faut prélever à la pipette jaugée 5 mL de la solution commerciale ; les placer dans une fiole jaugée de 100 mL ; compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée et agiter. L'erreur absolue étant à peu près toujours la même, préparer un volume conséquent de solution permet de diminuer les erreurs relatives sur les volumes prélevés.

Remarque culturelle : comme on mélange deux solutions aqueuses dans la fiole jaugée, il n'est pas nécessaire de procéder en deux fois pour ajouter l'eau distillée.

5 La quantité de matière initiale d'eau oxygénée dans le bécher vaut $c_S V_S$ alors que la quantité de matière d'ions permanganate apportée à l'équivalence est $c_0 V_E$. Les deux réactifs étant limitant, on a à l'équivalence

$$\begin{cases} c_S V_S - 5\xi_E = 0 \\ c_0 V_E - 2\xi_E = 0 \end{cases} \quad \text{d'où} \quad c_S V_S - \frac{5}{2} c_0 V_E = 0 \quad \text{soit} \quad c_S = \frac{5 V_E}{2 V_S} c_0 = 0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

6 La solution S est obtenue en diluant 20 fois la solution commerciale, donc




$$c = 20 c_S = 8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Ainsi, 1 L de solution commerciale contient 8 mol d'eau oxygénée. L'équation bilan établie question 1 montre qu'il faut 2 mol de H_2O_2 pour produire 1 mol de O_2 . Un litre de solution commerciale peut donc libérer 4 mol de dioxygène, ce qui correspond à température et pression ambiante à $4 \times 24 = 96$ L. Ainsi,

$$\tau = 96,$$

ce qui est inférieur au titre annoncé de plus de 10 % ... la solution commerciale a donc vieilli de façon non négligeable !

Exercice 2 : Dosage iodométrique de l'eau de Javel

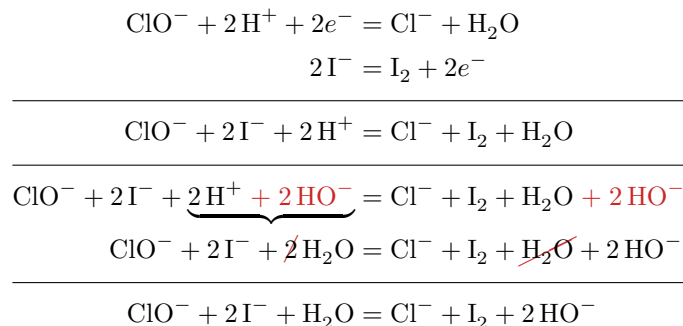
écrit PT B 2018 |  2 |  1 | 



- ▷ Titration en deux étapes ;
- ▷ Oxydoréduction.

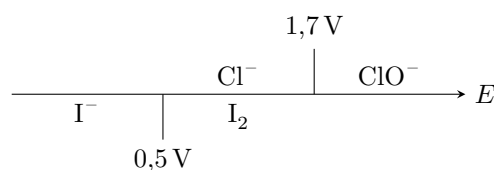
1 Si la solution était acidifiée avant l'ajout d'ions iodure, alors la réaction entre Cl^- et ClO^- écrite dans l'énoncé aurait lieu immédiatement, ce qui fausserait évidemment le résultat du titrage.

2 Le première étape a lieu en milieu basique.



Rappel de méthode : pour équilibrer une équation redox en milieu basique, on commence par l'équilibrer « comme d'habitude » avec des H^+ ; puis on ajoute de part et d'autre de l'équation autant de HO^- qu'il n'apparaît de H^+ ; et enfin on simplifie les H_2O qui apparaissent des deux côtés.

Pour justifier le caractère quasi-total de la transformation, on peut procéder par la règle du gamma ou en superposant des diagrammes de prédominance :

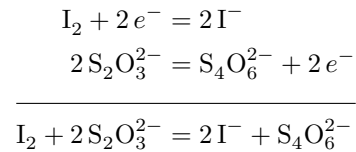


Les domaines de prédominance de I^- et ClO^- sont disjoints, la réaction est donc quantitative.

3 L'énoncé indique que les ions iodure sont introduits en excès. Compte tenu des nombres stœchiométriques, on en déduit que la quantité de matière de I_2 formée est égale à la quantité de matière initiale de ClO^- que l'on cherche, notée n_0 .

Il y a cependant une erreur d'énoncé : si on calcule les quantités de matière à partir des données, on constate que les ions iodure ... ne sont pas introduits en excès !

4 L'équation de titrage s'écrit



5 À l'équivalence, les deux réactifs sont versés en proportions stœchiométriques donc

$$\begin{cases} n_0 - \xi_E = 0 \\ c_2 V_E - 2\xi_E = 0 \end{cases} \quad \text{d'où} \quad \xi_E = \boxed{n_0 = \frac{c_2 V_E}{2} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}}$$

6 La concentration c_0 en ions hypochlorite dans la solution S_0 vaut donc

$$c_0 = \frac{n_0}{V_0} = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

d'où on déduit la concentration C de la solution commerciale

$$\boxed{C = 10 c_0 = 1,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} .}$$

Pour déterminer le degré chlorométrique on raisonne sur 1 L de solution commerciale, qui contient $n = 1,5$ mol d'ions ClO^- et autant de Cl^- . La réaction de médiamutation dont l'équation est donnée formerait alors 1,5 mol de dichlore. D'après l'équation d'état des gaz parfaits, cela correspond à un volume

$$V = \frac{nRT}{P} = 34 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 34 \text{ L},$$

ce qui indique que l'eau de Javel étudiée titre à 34°Chl, un peu moins que ce qu'indique l'étiquette ... ce qui est possible compte tenu du vieillissement.