



BLAISE PASCAL
PT 2024-2025

Révisions R7

Dosages

Ressources en ligne

Scanner ou cliquer sur les QR-code pour accéder aux ressources.



Cartes mémo, réalisées par C. Cayssiols.



Vidéos, réalisées par JJ. Fleck.
Les vidéos « l'essentiel » et « démonstrations principales » sont très adaptées à des révisions.



QCM d'applications.
Choisir d'abord le mode « j'apprends » puis éventuellement le mode « je révise ».

Les deux dernières ressources correspondent au programme de PCSI, un peu plus vaste que celui de PTSI : me demander en cas de doute sur ce que vous devez savoir ou pas.

Rappels de cours

Un **dosage** est une méthode d'analyse chimique qui permet de déterminer la concentration ou la quantité de matière d'une espèce chimique. On distingue deux principaux types de dosage :

- ▷ les dosages par **étalonnage**, qui reposent sur la mesure d'une grandeur physique que l'on compare à des valeurs connues ;
- ▷ les dosages par **titrage**, qui s'appuient sur une réaction chimique consommant l'espèce dosée.

Par la suite, on se focalise uniquement sur les dosages par titrage.

A - Méthodes de suivi d'un titrage

- **Colorimétrie** : Le passage de l'équivalence est marqué par un brusque changement de couleur de la solution, ou bien car une espèce réactive est colorée (p.ex. permanganate, diiode, etc.) ou bien car on ajoute un indicateur coloré (espèce possédant une forme très colorée que l'on ajoute en quantité suffisamment faible pour ne pas perturber le titrage) à la solution titrée. Contrairement à ce que l'on pourrait croire, un titrage colorimétrique est souvent plus précis (à la goutte près!) qu'un titrage suivi « avec une courbe ».
- **Conductimétrie** : Dans un titrage suivi par conductimétrie, la courbe de la conductivité en fonction du volume versé est affine par morceau, et présente une rupture de pente au passage par l'équivalence. La conductivité d'une solution est reliée aux concentrations des ions (indiqués i) par la **loi de Kohlrausch**,

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^\circ [A_i]$$

où $[A_i]$ est la concentration de l'ion A_i et λ_i° sa conductivité molaire ionique standard.

🚫🚫🚫 **Attention !** Compte tenu des unités usuelles des λ° ($S \cdot m^{-2} \cdot mol^{-1}$), la concentration doit être exprimée en $mol \cdot m^{-3}$ au lieu de $mol \cdot L^{-1}$.

🚫🚫🚫 **Attention !** Tous les ions présents dans la solution contribuent à sa conductivité ... y compris les ions spectateurs, qu'il ne faut pas oublier.

Rappelons aussi qu'un conductimètre n'est autre qu'un ohmmètre, capable de mesurer la résistance de la portion de solution présente entre les deux plaques de la cellule de conductimétrie, voir figure 1.

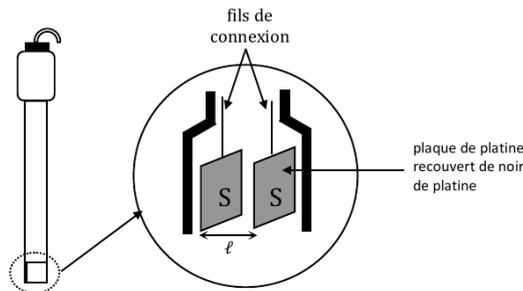


Figure 1 – Schéma de principe d'une cellule de conductimétrie.

• **Précipitation** : Le passage de l'équivalence est marqué par l'apparition d'un précipité, dont on peut observer le début de la formation. En revanche, la fin de précipitation ne peut pas servir à repérer l'équivalence du titrage car elle ne peut pas être aisément constatée (cf. TP sur le dosage du sérum physiologique).

• **pH-métrie** : La courbe représentant le pH de la solution en fonction du volume versé présente un net saut au passage de l'équivalence. La méthode des tangentes n'est pas plus précise qu'un repérage à l'œil, et si les mesures sont suffisamment nombreuses il est préférable de repérer le maximum de la dérivée.

Si c'est un acide qui est dosé, le saut de pH est montant : en effet, l'acide est prédominant au début du titrage et il est remplacé par sa base conjuguée en fin de titrage, ce qui n'est possible que si le pH a augmenté (penser diagrammes de prédominance). Réciproquement, il est descendant si c'est une base qui est dosée.

Sur le principe, les mesures de pH fonctionnent de la même manière que les mesures potentiométriques, si ce n'est que les deux électrodes (électrode indicatrice et électrode de référence) sont réunies dans une unique sonde.

Remarque : le pH à la demi-équivalence ($V = V_E/2$) permet de déterminer le pK_a du couple dosé.

• **Potentiométrie** : La courbe représentant le potentiel redox de la solution en fonction du volume versé présente un net saut au passage de l'équivalence. Ici aussi, la méthode des tangentes n'est pas plus précise qu'un repérage à l'œil, et si les mesures sont suffisamment nombreuses il est préférable de repérer le maximum de la dérivée.

Si c'est un réducteur qui est dosé, le saut de potentiel est montant : en effet, le réducteur est prédominant au début du titrage et il est remplacé par l'oxydant en fin de titrage, ce qui n'est possible que si le potentiel a augmenté. Réciproquement, il est descendant si c'est un oxydant qui est dosé.

Rappelons que le potentiel redox d'une solution s'obtient par la mesure de la tension entre deux électrodes plongeant dans la solution, voir figure 2 : une électrode de travail, aussi appelée électrode indicatrice, et une électrode de référence, dont le potentiel est connu parfaitement.

Remarque : ici aussi, le potentiel à la demi-équivalence permet de déterminer les potentiels standards.

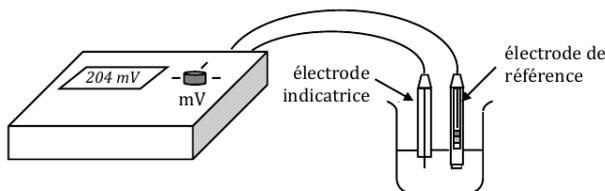


Figure 2 – Schéma de principe d'un montage potentiométrique.

B - Exploitation d'un titrage par un tableau d'avancement

Comme souvent en chimie, le tableau d'avancement est un outil incontournable pour exploiter sans erreur un titrage. Dans le cas d'un titrage, le tableau d'avancement est construit pour un volume V versé de la burette, qui correspond au volume total versé depuis le début du titrage : que la réaction ait eu lieu en plusieurs petites étapes ou d'un seul coup, le résultat est le même. Si on souhaite faire une étude exhaustive des situations possibles, il faut ensuite procéder à une disjonction de cas en comparant V au volume équivalent V_E :

- ▷ si $V < V_E$, le réactif limitant est celui qui se trouve dans la burette ;
- ▷ si $V > V_E$, le réactif limitant est celui qui était dans le bécher ;
- ▷ si $V = V_E$ alors les deux réactifs sont limitants simultanément : c'est la définition de l'équivalence !

En pratique, il est fréquent qu'on ne cherche qu'à exploiter l'équivalence du titrage, auquel cas il suffit de construire le tableau pour le cas $V = V_E$.

Monsieur, on peut faire un exemple ? Mais bien sûr ! Voici le célèbre titrage de diiode par le thiosulfate, qui constitue la deuxième étape des célèbres dosages iodométriques, ceux qui tombent un an sur deux à la banque PT. Une quantité de matière n_0 inconnue de diiode se trouve dans le bécher, alors que la solution de thiosulfate de sodium de concentration C connue est dans la burette. Les couples redox mis en jeu sont I_2/I^- et $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$

| | | | | | | | | |
|---------|-----------|----------------------------------|---|----------------------------|-------------------|-----------------|---|--------------------------|
| | | I_2 | + | $2 S_2O_3^{2-}$ | \longrightarrow | $2 I^-$ | + | $S_4O_6^{2-}$ |
| Initial | | n_0 | | CV | | 0 | | 0 |
| Final | $V < V_E$ | $n_0 - \xi = n_0 - \frac{CV}{2}$ | | $CV - 2\xi = 0$ | | $2\xi = CV$ | | $\xi = \frac{CV}{2}$ |
| | $V = V_E$ | $n_0 - \xi_E = 0$ | | $CV_E - 2\xi_E = 0$ | | $2\xi_E = CV_E$ | | $\xi_E = \frac{CV_E}{2}$ |
| | $V > V_E$ | $n_0 - \xi_E = 0$ | | $CV - 2\xi_E = C(V - V_E)$ | | $2\xi_E = CV_E$ | | $\xi_E = \frac{CV_E}{2}$ |

Il n'y a pas d'erreur dans ce tableau d'avancement : pour tout $V > V_E$, on a $\xi = \xi_E$ car tout le réactif présent dans le bécher a été consommé et la réaction ne peut plus se faire. Le réactif versé depuis la burette s'accumule, mais les autres quantités de matière ne varient plus. Pour cette raison, l'équivalence est parfois appelée **fin de titrage**.

L'exploitation de l'équivalence se fait à partir des deux cases du tableau d'avancement correspondant aux deux réactifs titrant et titré (on exprime ξ_E à partir de l'une et on injecte dans l'autre) :

$$\begin{cases} n_0 - \xi_E = 0 \\ CV_E - 2\xi_E = 0 \end{cases} \quad \text{donc} \quad CV_E - 2n_0 = 0 \quad \text{d'où} \quad \boxed{n_0 = \frac{CV_E}{2}}$$

Remarque : Le raisonnement se fait en deux étapes. D'expérience, je sais que vous pourriez être tentés d'écrire quelque chose comme

$$n_0 - \xi_E = CV_E - 2\xi_E.$$

C'est juste mathématiquement ($0 = 0$) ... mais ça ne mène à rien car il reste deux inconnues (n_0 et ξ_E) dans la même équation.

*** **Attention !** Ne pas retenir qu'il y a égalité des quantités de matière apportées entre réactif titrant et titré à l'équivalence, et encore moins des formules magiques comme « $C_A V_A = C_B V_B$ » ! Tout ça devient faux dès que la réaction de titrage implique des nombres stœchiométriques différents de 1.

C - Titrages en deux étapes

• Pourquoi se compliquer la vie ?

Pour pouvoir servir de support à un titrage, une réaction doit être **totale, rapide, unique** (le réactif titrant ne doit réagir qu'avec le réactif titré, et pas avec d'autres espèces présentes dans le milieu) et permettre un **repérage aisé de l'équivalence** ... ce qui n'est pas toujours facile à trouver ! En particulier, les réactions d'oxydoréduction posent souvent des problèmes de cinétique.

↪ une solution consiste à faire réagir l'espèce d'intérêt par une réaction quantitative mais éventuellement lente, puis titrer les produits de cette réaction par une réaction rapide.

• Titrage indirect (cf. TP dosage de la pièce de monnaie)

Le réactif d'intérêt A réagit de façon quasi-totale avec un réactif intermédiaire B en excès inconnu. Le produit C de cette réaction est dans un deuxième temps titré par le réactif titrant D .

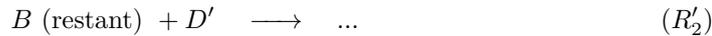
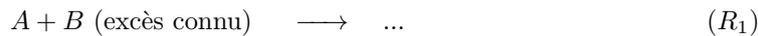


Le volume équivalent dans ce cas est celui pour lequel D et C sont dans les proportions stœchiométriques. Connaissant la quantité de matière de n_D versée à l'équivalence, un bilan de matière de la réaction (R_2) permet de déterminer la quantité formée n_C . Ensuite, connaissant n_C et puisque A est limitant, un bilan de matière sur la réaction (R_1) permet d'en déduire la quantité de matière n_A initialement présente.

Remarque : la réaction (R_2) permet donc de connaître l'état final de la réaction (R_1).

• **Titration en retour, aussi appelé titrage par excès (cf. TP dosage de la vitamine C)**

Le principe est quasiment le même que précédemment, sauf que cette fois le réactif B est en excès connu précisément. C'est cet excès qui est titré dans un deuxième temps.



Cette fois, le volume équivalent est celui pour lequel D' et la quantité restante de B après (R_1) sont dans les proportions stœchiométriques. Connaissant la quantité de matière n'_D versée à l'équivalence, un bilan de matière de la réaction (R_2') permet d'en déduire la quantité de matière $n_{B,r}$ restant à la fin de (R_1) . Comme la quantité de matière initiale $n_{B,i}$ apportée en B est connue, on en déduit la quantité de matière $n_{B1} = n_{B,i} - n_{B,r}$ qui a réagi via la réaction (R_1) . Enfin, un bilan de matière de la réaction (R_1) permet d'en déduire la quantité de matière n_A initialement présente.

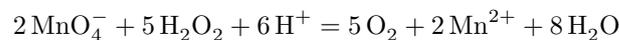
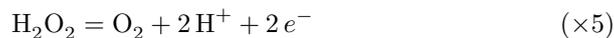
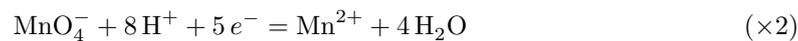
Remarque : la réaction (R_2') permet ici aussi de connaître l'état final de la réaction (R_1) , mais de façon différente (quantité restante d'un réactif au lieu de quantité formée d'un produit).

Questions de cours

Seuls les étudiants du groupe de TD PT* seront interrogés en colle sur les questions marquées d'une étoile, car elles sont plus techniques et/ou moins essentielles ... mais tous les étudiants sont bien sûr invités à les travailler !

R7.1 - On dose un volume V d'une solution d'eau oxygénée (couple O_2/H_2O_2) de concentration C inconnue par une solution de permanganate de potassium (couple MnO_4^-/Mn^{2+}) de concentration C_0 . Écrire l'équation de la réaction de titrage, puis exprimer la concentration C en fonction du volume équivalent V_E .

Réaction de titrage :

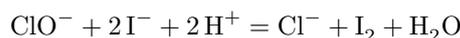
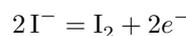
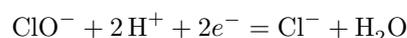


À l'équivalence, les deux réactifs sont limitants donc (ne pas hésiter à faire un tableau d'avancement)

$$\begin{cases} C_0 V_E - 2\xi_E = 0 \\ CV - 5\xi_E = 0 \end{cases} \quad \text{d'où} \quad C = \frac{5}{2} \frac{V_E}{V} C_0.$$

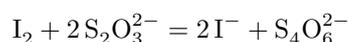
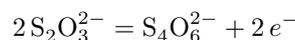
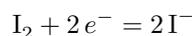
R7.2 - On fait réagir un volume V d'une solution d'eau de Javel (couple ClO^-/Cl^-) de concentration C inconnue avec un excès d'iodure de potassium (couple I_2/I^-). On dose ensuite le diiode formé au cours de la première réaction par une solution de thiosulfate de sodium (couple $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$) de concentration C_0 . Écrire les équations des deux réactions mises en jeu, puis établir l'expression de la concentration C en fonction du volume équivalent V_E .

Première réaction (totale mais lente) :



(remarque culturelle : cette écriture est « stoïchiométriquement correcte », mais pas chimiquement, car elle a en réalité lieu en milieu basique ... comme ça ne change rien pour la suite, inutile de s'en soucier dans cette question de cours !)

Deuxième réaction (totale et rapide) :



La première réaction permet de former une quantité de matière n_f de diiode, dont on montre à partir d'un premier tableau d'avancement (ou on le voit sur l'équation bilan) qu'elle est égale à la quantité

de matière initiale CV en ions ClO^- . La deuxième réaction permet de déterminer cette quantité de matière n_f : à l'équivalence (ne pas hésiter à faire un deuxième tableau d'avancement),

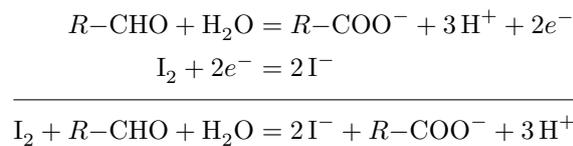
$$\begin{cases} n_f - \xi_E = 0 \\ C_0 V_E - 2\xi_E = 0 \end{cases} \quad \text{d'où} \quad n_f = \frac{C_0 V_E}{2}$$

d'où on déduit finalement

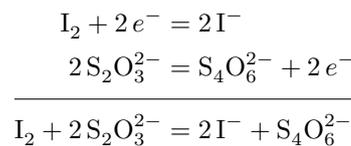
$$C = \frac{V_E}{2V} C_0.$$

R7.3 - On fait réagir un volume V d'une solution de glucose (réducteur noté symboliquement $R\text{-CHO}$ du couple $R\text{-COO}^-/R\text{-CHO}$) de concentration C inconnue avec une quantité de matière connue n_0 de diiode, supposé en excès. On dose ensuite le diiode restant par une solution de thiosulfate de sodium (couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration C_0 . Écrire les équations des deux réactions mises en jeu, puis établir l'expression de la concentration C en fonction du volume équivalent V_E .

Première réaction (totale mais lente) :



Deuxième réaction (totale et rapide) :



À partir d'un tableau d'avancement, on montre qu'à la fin de la première réaction, il reste une quantité de matière de diiode n_r qui vaut $n_r = n_0 - CV$. La deuxième réaction permet de déterminer cette quantité de matière n_r : à l'équivalence (ne pas hésiter à faire un deuxième tableau d'avancement),

$$\begin{cases} n_r - \xi_E = 0 \\ C_0 V_E - 2\xi_E = 0 \end{cases} \quad \text{d'où} \quad n_r = \frac{C_0 V_E}{2}$$

d'où on déduit finalement

$$C = \frac{1}{V} \left(n_0 - \frac{C_0 V_E}{2} \right).$$

Pour s'entraîner

Exercice 1 : Dosage de l'eau d'une piscine

oral banque PT | 💡 2 | ✂ 2



- ▷ Titrage direct ;
- ▷ Acide-base.

Le pH de l'eau des piscines et des spas est régulé par les ions hydrogénocarbonate. Il est quantifié par le *titre alcalimétrique complet*, abrégé TAC, qui correspond au volume en mL de solution aqueuse d'acide chlorhydrique (H_3O^+ , Cl^-) à la concentration de $0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ qu'il faut ajouter à 100 mL d'eau en présence d'hélianthine pour observer un changement de coloration. Il s'exprime usuellement en °F. L'eau étudiée possède un pH de 7,2 et un TAC de 15 °F.

Données :

- ▷ Zone de virage de l'hélianthine : rouge pour $\text{pH} < 3,1$, jaune pour $\text{pH} > 4,4$;
- ▷ $\text{p}K_a(\text{CO}_{2(\text{aq})}/\text{HCO}_3^-) = 6,4$; $\text{p}K_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$.

1 - Tracer le diagramme de prédominance des espèces $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction du pH. Identifier l'espèce qui prédomine dans l'eau étudiée.

2 - Écrire la réaction mise en jeu lors de la mesure du TAC.

- 3 - Expliquer avec précision comment l'équivalence du dosage est repérée.
 4 - Déduire de la valeur du TAC la concentration de l'espèce prédominante.

Exercice 2 : Dosage de l'eau oxygénée par manganimétrie



- ▷ Titration direct ;
- ▷ Oxydoréduction.

Outre un titrage avec des nombres stœchiométriques différents de 1, cet exercice permet de revoir quelques questions classiques autour des dosages : dilution, calcul de titre volumique, etc. Les valeurs numériques ont été choisies de sorte que tous les calculs soient faisables de tête.

L'eau oxygénée H_2O_2 a été découverte au début du XIX^e siècle par le chimiste français Thénard. Historiquement, elle servait comme source d'énergie de propulsion. Aujourd'hui, elle est principalement utilisée comme agent de blanchiment et en pharmacie pour son action antiseptique. Elle est commercialisée en solution de diverses concentrations, appelée « eau oxygénée à τ volumes ». Le titre τ de la solution est défini comme le volume exprimé en litres de dioxygène dégagé par 1 L de solution lors de sa décomposition en eau et dioxygène.

Une solution commerciale d'eau oxygénée ne doit pas être conservée trop longtemps, car elle se décompose spontanément et perd ses propriétés. Sur le plan chimique, cette décomposition s'explique par la propriété d'ampholyte d'oxydoréduction de l'eau oxygénée : elle intervient dans les couples $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$.

L'objectif de cet exercice est de déterminer le titre d'une solution d'eau oxygénée afin de déterminer s'il est encore conforme à l'étiquette. On procède par manganimétrie, c'est-à-dire en dosant une solution diluée d'eau oxygénée par des ions permanganate MnO_4^- .

Données : potentiels standard à 298 K

$$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,69 \text{ V} \quad E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,78 \text{ V} \quad E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$$

Volume molaire d'un gaz à température et pression ambiantes : $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 1 - Écrire la réaction de décomposition spontanée de l'eau oxygénée. Comment nomme-t-on une telle réaction ?
- 2 - Écrire la réaction de titrage entre les ions permanganate et l'eau oxygénée. Justifier son caractère quantitatif. Proposer une méthode pouvant permettre de repérer l'équivalence.
- Partant d'une solution commerciale à 110 volumes, on prépare une solution S en diluant 20 fois (concentration c_S). Dans un bécher, on place $V_S = 1,0 \text{ mL}$ de solution S , 10 mL d'acide sulfurique concentré et 10 mL d'eau distillée. Le contenu du bécher est dosé par une solution de permanganate de potassium de concentration $c_0 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On mesure un volume équivalent $V_E = 8,0 \text{ mL}$.
- 3 - Quel est le rôle de l'acide sulfurique ? de l'eau distillée ? Modifient-ils le résultat du dosage ?
- 4 - Décrire le protocole expérimental de dilution pour préparer 100 mL de solution S . Quel est l'intérêt de préparer un tel volume de solution pour n'en prélever que $V_S = 1 \text{ mL}$?
- 5 - Déterminer la concentration c_S de la solution S .
- 6 - En déduire la concentration molaire puis le titre de la solution commerciale. Est-elle encore conforme à l'étiquette ?

Exercice 3 : Dosage par excès d'une solution de carbonate de calcium



- ▷ Dilution ;
- ▷ Acide-base ;
- ▷ Titration en deux étapes.

Le carbonate de calcium $\text{Na}_2\text{CO}_3(s)$ est un réactif qui connaît de multiples usages notamment comme régulateur de pH, par exemple dans l'agroalimentaire, le traitement des eaux, ou encore l'industrie pharmaceutique ou cosmétique.

Un laboratoire souhaite déterminer le titre massique t_0 d'une solution commerciale contenant du carbonate de sodium. La méthode consiste à ajouter à une solution de Na_2CO_3 un excès connu d'acide chlorhydrique HCl , suivi d'un titrage de l'excès d'acide par une solution de soude NaOH . La première transformation est totale et rapide, mais dégage du CO_2 , dont les bulles affecteraient le repérage de l'équivalence, ce qui justifie de recourir à un dosage en deux étapes. Pour garantir l'absence de précipités qui viendraient perturber le dosage, une dilution préalable de la solution commerciale est nécessaire.

Le protocole suivi est le suivant :

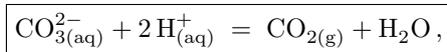
- (1) Diluer 10 mL de la solution commerciale dans une fiole jaugée de 100 mL ;
- (2) Prélever 25 mL de la solution diluée dans un erlen meyer et ajouter 50 mL d'acide chlorhydrique à $0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- (3) Titrer l'excès d'acide par une solution de soude à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On relève un volume équivalent $V_{3E} = 12,5 \text{ mL}$.

Donnée : masse molaire du carbonate de calcium $M = 106 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

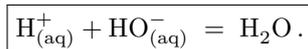
- 1 - En supposant que la dilution assure de dissoudre intégralement les solides et que les ions chlorure et sodium ne jouent aucun rôle, écrire les équations de réaction modélisant les deux étapes du titrage.
- 2 - Exprimer la concentration molaire initiale C_0 en ions carbonate en fonction du titre massique t_0 de la solution commerciale.
- 3 - Relier la concentration C_1 de la solution diluée à la concentration C_0 de la solution commerciale.
- 4 - Exprimer en fonction de C_1 notamment la quantité de matière d'ions H^+ restant dans l'erlen meyer à l'issue de la première étape.
- 5 - Conclure sur l'expression de t_0 en fonction de V_{3E} . Le calculer numériquement.

 **Correction** — 1 - Les ions sodium Na^+ et chlorure Cl^- étant spectateurs, la première étape peut alors être modélisée par la réaction

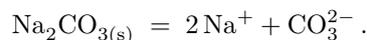


Question d'analyse 1 - Comment détermine-t-on que l'ion carbonate porte une charge -2 ?

La deuxième réaction s'écrit ensuite



2 - La réaction de dissolution du carbonate de sodium s'écrit



Une mole de Na_2CO_3 libère donc une mole de CO_3^{2-} . En raisonnant sur un volume V de solution, on a donc

$$t_0 = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{V} = \frac{n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} M}{V} = \frac{n_{\text{CO}_3^{2-}} M}{V} \quad \text{d'où} \quad t_0 = C_0 M$$

Question d'analyse 2 - Pourquoi l'analyse dimensionnelle n'est-elle pas suffisante pour relier t_0 à C_0 ?

3 - Après dilution,

$$C_1 = \frac{10}{100} C_0 = \frac{C_0}{10}$$

Question d'analyse 3 - En s'appuyant sur la conservation de la quantité de matière, démontrer l'expression de C_1 .

4 - Procédons à un bilan de matière de la première étape.

| | | | | | | | |
|---------|----------------------|---|------------------------|---|---------------|---|----------------------|
| | CO_3^{2-} | + | 2H^+ | = | CO_2 | + | H_2O |
| initial | $C_1 V_1$ | | $C_2 V_2$ | | 0 | | solvant |
| final | $C_1 V_1 - \xi_{F1}$ | | $C_2 V_2 - 2\xi_{F1}$ | | ξ_{F1} | | solvant |
| | = 0 | | = $C_2 V_2 - 2C_1 V_1$ | | = $C_1 V_1$ | | |

Ainsi, il reste une quantité de matière d'ions H^+ égale à $C_2 V_2 - 2C_1 V_1$.

Question d'analyse 4 - Quelles sont les valeurs numériques de C_2 , V_1 et V_2 ?

Question d'analyse 5 - Comment sait-on que la quantité de matière finale de CO_3^{2-} est nulle ?

5 - Procédons maintenant au bilan de matière de la deuxième étape, en se plaçant à l'équivalence. On note $C_3 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ la concentration de la solution de soude.

| | | | | | |
|---------|----------------------------|---|---------------------|---|--------|
| | H^+ | + | HO^- | = | H_2O |
| initial | $C_2V_2 - 2C_1V_1$ | | C_3V_{3E} | | excès |
| final | $C_2V_2 - 2C_1V_1 - \xi_E$ | | $C_3V_{3E} - \xi_E$ | | excès |
| | = 0 | | = 0 | | |

Question d'analyse 6 - Pourquoi les quantités de matière finales des deux réactifs sont-elles nulles ?

On en déduit donc

$$C_2V_2 - 2C_1V_1 = C_3V_{3E}$$

et en reprenant successivement toutes les relations établies au cours de l'exercice

$$C_1 = \frac{C_2V_2 - C_3V_{3E}}{2V_1} = \frac{C_0}{10}$$

$$C_0 = 5 \frac{C_2V_2 - C_3V_{3E}}{V_1} = \frac{t_0}{M}$$

et ainsi

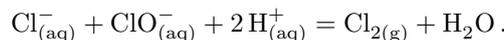
$$t_0 = 5M \frac{C_2V_2 - C_3V_{3E}}{V_1} = 309 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Exercice 4 : Dosage iodométrique de l'eau de Javel

écrit PT B 2018 | 💡 2 | ✂ 1 | ☹

- ▷ Dilution ;
- ▷ Titration en deux étapes ;
- ▷ Oxydoréduction.

L'eau de Javel est un mélange équimolaire des ions chlorure Cl^- et hypochlorite ClO^- en milieu fortement basique. Elle est caractérisée par son degré chlorométrique D : c'est le volume de dichlore, exprimé en litre et mesuré à 0°C sous 1 bar, que donne l'acidification complète d'un litre d'eau de Javel suivant la réaction :



On souhaite vérifier le degré chlorométrique donné sur l'étiquette d'un berlingot d'eau de Javel par un dosage indirect des ions ClO^- .

Principe : On ajoute un excès d'ions iodure à un volume connu d'eau de Javel. Le diiode obtenu par réaction entre les ions hypochlorite ClO^- et iodure I^- est ensuite dosé par des ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ de concentration connue. La concentration d'ions hypochlorite s'en déduit.

Protocole : On part de la solution commerciale que l'on dilue dix fois. Soit S_0 la solution obtenue. On introduit dans un erlenmeyer, d'abord $V_0 = 10 \text{ mL}$ de solution S_0 , puis $V_1 = 20 \text{ mL}$ de la solution d'iodure de potassium de concentration $c_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et enfin 2 mL de solution d'acide chlorhydrique à $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On dose ensuite le diiode formé à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration $c_2 = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ajoutant trois ou quatre gouttes d'empois d'amidon. On obtient un volume équivalent $V_E = 20 \text{ mL}$.

Données : à 298 K et $\text{pH} = 0$,

$$E^\circ(ClO_{(aq)}^-/Cl_{(aq)}^-) = 1,7 \text{ V} \quad E^\circ(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,1 \text{ V} \quad E^\circ(I_{2(aq)}/I_{(aq)}^-) = 0,5 \text{ V}.$$

- 1 - Pourquoi l'ordre d'introduction des réactifs dans l'erlenmeyer est-il très important ?
- 2 - Écrire l'équation de la réaction ayant lieu dans le bécher avant le dosage. Justifier que cette réaction est quasi-totale.
- 3 - En déduire une relation entre la quantité de matière de diiode formée et les quantités de matière des réactifs.
- 4 - Écrire la réaction de dosage du diiode par les ions thiosulfate.
- 5 - Calculer la quantité de matière de diiode présent dans les 10 mL de la solution S_0 puis celle des ions hypochlorite ClO^- .
- 6 - En déduire la concentration d'ions hypochlorite présents dans la solution commerciale puis le degré chlorométrique de la solution d'eau de Javel. Comparer le résultat obtenu à la valeur de 36°Chl annoncée sur l'étiquette.