



BLAISE PASCAL  
PT 2019-2020

Révisions – Bloc 17

# Cinétique chimique, dosages

Année	Chapitre	Ce qu'il faut réviser	Support	Prioritaire	😊
PTSI	Cinétique	Obtenir une équation différentielle sur la concentration en identifiant le bilan de matière et la loi de vitesse	DS 3		
PTSI	Cinétique	Exemples fondamentaux : cinétique du premier et du deuxième ordre	DS 3	**	
PTSI	Cinétique	Exploitation graphique par régression linéaire	DS 3		
PTSI	Dosages	Exploiter un dosage direct avec nombres stœchiométriques différents de 1	TP 7 + révisions ex 1		
PTSI	Dosages	Exploiter un dosage indirect	TP 8 + révisions ex 2	**	

## Plan de la fiche

I	Ressources en ligne	1
II	Rappels de cours	2
II.1	Méthodes de suivi d'une réaction	2
II.2	Exploitation d'un titrage par un tableau d'avancement	3
II.3	Titrages en deux étapes	4
III	Questions de cours	5
IV	Pour compléter vos TD	5
1	Dosage de l'eau oxygénée par manganométrie	5
2	Dosage iodométrique de l'eau de Javel	6
V	Correction des exercices	7
1	Dosage de l'eau oxygénée par manganométrie	7
2	Dosage iodométrique de l'eau de Javel	8

## I - Ressources en ligne

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

- **Sur l'ENT** : outre cette fiche de révisions, vous trouverez en complément de vos cours de PTSI la version prof de mes anciens cours sur la cinétique et les dosages.
- **L'essentiel du cours sous forme de cartes mémo** : cartes réalisées par Christophe Cayssiols.



Cartes utilisables pour ce bloc de révisions :

- ▷ Cinétique chimique ;
- ▷ Dosages, classés avec les équilibres chimiques.

- **Qmax : QCM d'applications directes du cours**



Choisir d'abord le mode « j'apprends » puis éventuellement le mode « je révise ». Ces QCM correspondent au programme de PCSI, certaines notions peuvent donc vous être inconnues : me demander en cas de doute.

Thèmes abordés dans ce bloc de révisions : cinétique (aucune question sur les dosages).

## II - Rappels de cours

### II.1 - Méthodes de suivi d'une réaction

Ce paragraphe liste différentes méthodes de suivi d'une réaction, qui peuvent permettre d'étudier sa cinétique ou de repérer l'équivalence d'un titrage.

- **Colorimétrie et spectrophotométrie** : La couleur de la solution varie en fonction de l'avancement de la réaction. Dans un titrage suivi par 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.

De manière quantitative, on peut procéder par spectrophotométrie, voir figure 1 : l'absorbance de la solution est reliée à la concentration en espèces colorées (indiquées  $c$ ) par la **loi de Beer-Lambert**

$$A = \sum_c \varepsilon_c(\lambda) \ell [A_c]$$

où  $\ell$  est la longueur de la cuve de spectrophotométrie,  $[A_c]$  est la concentration de l'espèce colorée  $A_c$  et  $\varepsilon_c(\lambda)$  son coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde de travail.

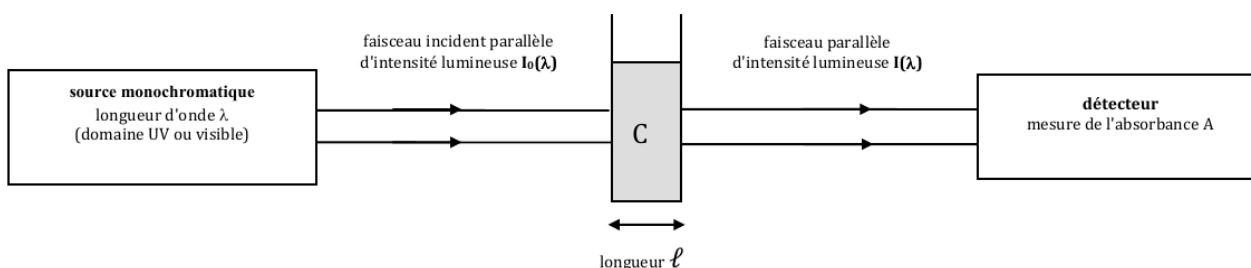


Figure 1 – Schéma de principe du fonctionnement d'un spectrophotomètre.

- **Conductimétrie** : La conductivité  $\sigma$  de la solution varie en fonction de l'avancement. 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  $\lambda_i^\circ$  sa conductivité molaire ionique standard.

⚠️ ⚠️ ⚠️ **Attention !** Compte tenu des unités usuelles des  $\lambda^\circ$  ( $S \cdot m^{-2} \cdot mol^{-1}$ ), 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 enfin 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 2.

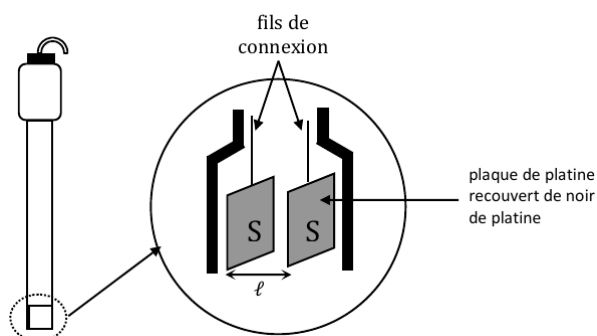


Figure 2 – Schéma de principe d'une cellule de conductimétrie.

- **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 3 : une électrode indicatrice (= électrode de travail) 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.

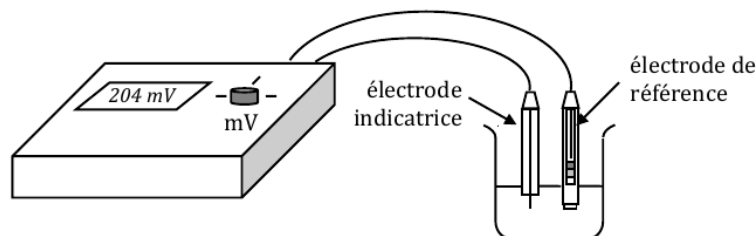


Figure 3 – Schéma de principe d'un montage potentiométrique.

## II.2 - Exploitation d'un titrage par un tableau d'avancement

Comme souvent en chimie, le tableau d'avancement est un outil utile 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. 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 !

**Remarque** : lorsque l'on ne cherche qu'à exploiter l'équivalence du titrage (ce qui est souvent le cas !), passer par un tableau d'avancement n'est pas nécessaire. Il suffit de traduire le fait que les deux réactifs sont limitants.

**Monsieur, on peut faire un exemple ?** Mais bien sûr ! Voici le célèbre titrage du 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  $\xi_E$  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  $\xi_E$ ) 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.

## II.3 - 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

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 ( $R_1$ ).

### • Titrage en retour, aussi appelé titrage par excès

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).

### III - Questions de cours

1 - On considère la réaction  $2I^- + S_2O_8^{2-} = I_2 + 2SO_4^{2-}$ . On admet que la réaction est d'ordre 1 par rapport à  $I^-$  et on suppose qu'il y a dégénérescence de l'ordre par rapport à  $S_2O_8^{2-}$ . Établir et résoudre l'équation différentielle vérifiée par  $[I^-]$ .

2 - On considère la réaction  $CH_3CHO = CH_4 + CO$ . On admet que la réaction est d'ordre 2 par rapport à  $CH_3CHO$ . Établir et résoudre l'équation différentielle vérifiée par  $[CH_3CHO]$ .

**Méthode :** Exprimer la vitesse de réaction à partir du bilan de matière (sans oublier le nombre stœchiométrique) et de la loi de vitesse, puis résoudre en utilisant une séparation de variables si l'équation est non-linéaire. Par exemple,

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \underset{BM}{=} -\frac{1}{2} \frac{d[I^-]}{dt} \underset{LV}{=} k_{app}[I^-] \quad \text{d'où} \quad [I^-](t) = [I^-]_0 e^{-2k_{app}t}.$$

Pour le deuxième exemple on doit trouver

$$\frac{1}{[CH_3CHO](t)} = \frac{1}{[CH_3CHO]_0} + kt.$$

Posez des questions si besoin !

### IV - Pour compléter vos TD

☹☹☹ **Attention !** Tous ces exercices ne sont pas « à faire », concentrez-vous sur ce qui vous pose des difficultés.

**Signification des pictogrammes :**

- ☹ Difficulté d'analyse et compréhension, initiative requise ;
- ✂ Difficulté technique et calculatoire ;
- ⊗ Exercice important.

#### Exercice 1 : Dosage de l'eau oxygénée par manganimétrie

☹ 2 | ✂ 1 | ⊗ ]

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<sup>e</sup> 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  $\tau$  volumes ». Le titre  $\tau$  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  $H_2O_2/H_2O$  et  $O_2/H_2O_2$ .

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 :  $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

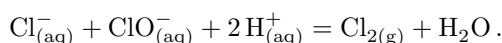
- 1 - Écrire la réaction de décomposition spontanée de l'eau oxygénée. Comment nomme-t-on une telle réaction ?
- 2 - Écrire la réaction de titrage entre les ions permanganate et l'eau oxygénée. Justifier son caractère quantitatif. Proposer une méthode pouvant permettre de repérer l'équivalence.  
Partant 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  $S$ ,  $10 \text{ mL}$  d'acide sulfurique concentré et  $10 \text{ mL}$  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  $100 \text{ mL}$  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 2 : Dosage iodométrique de l'eau de Javel

[écrit PT B 2018 | ⚡ 2 | ✂ 1 | ⊕]

La méthode de dosage iodométrique abordée dans cet exercice est extrêmement classique, je vous recommande donc de vous familiariser avec.

L'eau de Javel est un mélange équimolaire des ions chlorure  $\text{Cl}^-$  et hypochlorite  $\text{ClO}^-$  en milieu fortement basique. Elle est caractérisée par son degré chlorométrique  $D$  : c'est le volume de dichlore, exprimé en litre et mesuré à  $0^\circ\text{C}$  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  $\text{ClO}^-$ .

*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  $\text{ClO}^-$  et iodure  $\text{I}^-$  est ensuite dosé par des ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  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 cet ordre, dans un erlenmeyer  $V_0 = 10 \text{ mL}$  de solution  $S_0$ ,  $V_1 = 20 \text{ mL}$  de la solution d'iodure de potassium de concentration  $c_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $2 \text{ mL}$  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  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  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  $\text{pH} = 0$ ,

$$E^\circ(\text{ClO}^-_{(\text{aq})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}) = 1,7 \text{ V} \quad E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,1 \text{ V} \quad E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-_{(\text{aq})}) = 0,5 \text{ V}.$$

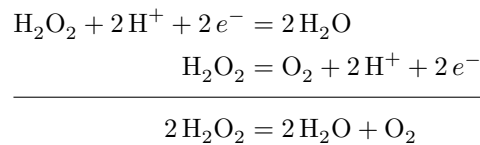
- 1 - Pourquoi l'ordre d'introduction des réactifs dans l'erlenmeyer est-il très important ?
- 2 - Écrire les deux demi-équations d'oxydoréduction des couples  $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$  et  $\text{I}_2/\text{I}^-$ . En déduire l'équation de la réaction ayant lieu dans le bécher avant le dosage. Justifier 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  $10 \text{ mL}$  de la solution  $S_0$  puis celle des ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$ .
- 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  $36^\circ\text{Chl}$  annoncée sur l'étiquette.

## V - Correction des exercices

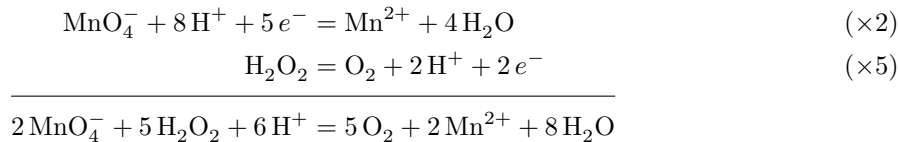
### Exercice 1 : Dosage de l'eau oxygénée par manganimétrie

[💡 2 | ✂️ 1 | Ⓜ️]

- 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 4, 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).

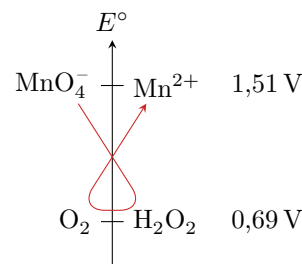


Figure 4 – Caractère quantitatif de la réaction de titrage.

- 3 L'acide sulfurique sert à fortement **acidifier le milieu**, ce qui est nécessaire car la réaction de titrage consomme des ions  $\text{H}^+$ , 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

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

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

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

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  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour produire 1 mol de  $\text{O}_2$ . 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,

$$\tau = 96,$$

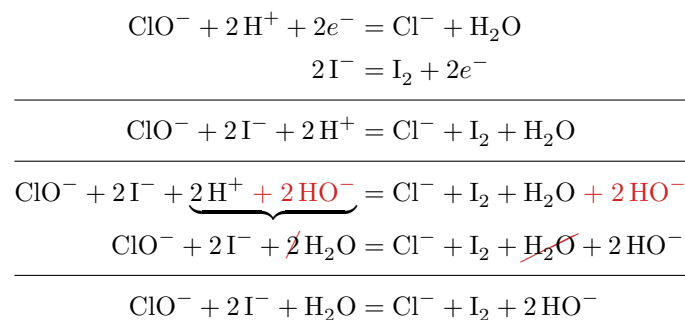
ce qui est inférieur au titre annoncé de plus de 10 % ... la solution commerciale a donc vieilli de façon non négligeable !

## Exercice 2 : Dosage iodométrique de l'eau de Javel

[écrit PT B 2018 | 💡 2 | ✂ 1 | Ⓜ ]

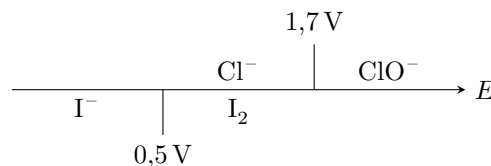
1 Si la solution était acidifiée avant l'ajout d'ions iodure, alors la réaction entre  $\text{Cl}^-$  et  $\text{ClO}^-$  écrite dans l'énoncé aurait lieu immédiatement, ce qui fausserait évidemment le résultat du titrage.

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  $\text{H}^+$  ; puis on ajoute de part et d'autre de l'équation autant de  $\text{HO}^-$  qu'il n'apparaît de  $\text{H}^+$  ; et enfin on simplifie les  $\text{H}_2\text{O}$  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 :

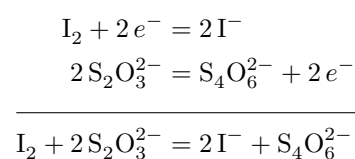


Les domaines de prédominance de  $\text{I}^-$  et  $\text{ClO}^-$  sont disjoints, la réaction est donc quantitative.

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  $\text{I}_2$  formée est égale à la quantité de matière initiale de  $\text{ClO}^-$  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

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

Pour déterminer le degré chlorométrique on raisonne sur 1 L de solution commerciale, qui contient  $n = 1,5$  mol d'ions  $\text{ClO}^-$  et autant de  $\text{Cl}^-$ . 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.