Correction du TP

Analyser

Sécurité



Polluant: attention au tri.

Danger pour santé ou ozone : gants, masque et lunettes.

Titrage préliminaire du diiode

(1)

$$2 S_2 O_{3(aq)}^{2-} = S_4 O_{6(aq)}^{2-} + 2 e^- \Rightarrow E_1 = E_1^{\circ} + 0.03 \log \frac{[S_4 O_6^{2-}]c^{\circ}}{[S_2 O_3^{2-}]^2}$$
 (1)

$$H_2Asc_{(aq)} = Asc + 2H_{(aq)}^+ + 2e^- \Rightarrow E_2 = E_2^\circ + 0.03 \log \frac{[Asc][H^+]^2}{[H_2Asc]}$$
 (2)

$$2I_{(aq)}^{-} = I_{2(aq)} + 2e^{-} \Rightarrow E_3 = E_3^{\circ} + 0.03 \log \frac{c^{\circ 2}}{[I^{-}]^2}$$
 (3)

$$I_{2(aq)} + 2 S_2 O_{3(aq)}^{2-} = 2 I_{(aq)}^{-} + S_4 O_{6(aq)}^{2-}$$
 (4) = (3) - (1)

Équation		$I_{2(aq)}$	$+ 2S_2O_{3(aq)}^{2-} -$	\rightarrow $2I_{(aq)}^{-}$ -	$+ S_4 O_6^{2-}$
Initial	$\xi = 0$	c_0V_0	C_2V	0	0
Interm.	ξ	$c_0V_0 - \xi$	$C_2V - 2\xi$	2ξ	ξ
Final	$\xi_f = \xi_{\text{max}}$	0	0	$2c_0V_0$	c_0V_0

$$\xi_f = \xi_{\text{max}} = c_0 V_0 = \frac{c_2 V_{\text{eqv},1}}{2} \Leftrightarrow c_0 = \frac{c_2}{2} \frac{V_{\text{eqv},1}}{V_0}$$

Dosage en retour

$$(4)$$

$$(5) = (3) - (2) \Rightarrow$$

$$I_{2(s)} + H_2Asc = 2I_{(aq)}^- + 2H_{(aq)}^+ + Asc$$

$$K_2^{\circ} = \frac{[I^{-}]_{\text{eq}}^2 [H^{+}]_{\text{eq}}^2 [\text{Asc}]_{\text{eq}}}{[I_2]_{\text{eq}} [H_2 \text{Asc}]_{\text{eq}} c^{\circ 3}}$$

On utilise l'unicité du potentiel en solution à l'équilibre pour trouver K_2° :

$$E_2 = E_3 \Leftrightarrow$$

$$E_3^{\circ} + 0.03 \log \frac{[\text{Asc}]_{\text{eq}}[\text{H}^+]_{\text{eq}}^2}{[\text{H}_2 \text{Asc}]_{\text{eq}} c^{\circ 2}} = E_2^{\circ} + 0.03 \log \frac{c^{\circ 2}}{[\text{I}^-]_{\text{eq}}^2}$$

$$\Leftrightarrow 0.03 \log K_2^\circ = E_3^\circ - E_2^\circ$$

$$\Leftrightarrow \boxed{K_2^{\circ} = 10^{\frac{1}{0.03}}(E_3^{\circ} - E_2^{\circ})} \Rightarrow \underline{K_2^{\circ} = 10^{13.7}} \quad \textbf{totale}$$

La réaction est donc thermodynamiquement favorisée et même supposée totale, donc elle est adaptée à un titrage direct pour ce point. En revanche, il est dit dans l'énoncé qu'elle est **lente** : « de l'ordre de quelques minutes par équilibre ». On ne pourrait pas réaliser un dosage colorimétrique précis en attendant 15×2 minutes (voire plus). Il est préférable **d'attendre une unique fois** que la réaction se fasse avec l'excès connu, puis de titrer l'excès rapidement et précisément ensuite.

L'aspect des TM non abordé ici est évidemment la cinétique.

/	_)
	h	,
\	ĭ	/

Équation		I _{2(s)} -	$+$ $H_2Asc_{(aq)}$ $-$	\rightarrow $2I_{(aq)}^{-}$	+ 2H ⁺ _(aq) -	+ Asc _(aq)
Initial	$\xi = 0$	$n_0(I_2)$	$n_0(\mathrm{H_2Asc})$	0	0	0
Final	$\xi_f = \xi_{\text{max}}$	$n_0(\mathbf{I}_2) - \\ n_{\text{r\'eagi}}(\mathbf{I}_2)$	0	$2n_0(\mathrm{Asc})$	$2n_0(\mathrm{Asc})$	$n_0(\mathrm{Asc})$

À l'équivalence : $\xi_f = \xi_{\text{max}} = n_0(\text{H}_2\text{Asc}) \Leftrightarrow \boxed{n_{\text{réagi}}(\text{I}_2) = n_0(\text{H}_2\text{Asc})}$ d'où $\boxed{n_0(\text{H}_2\text{Asc}) = n_0(\text{I}_2) - n_{\text{excès}}(\text{I}_2)}$

(6)
Compte-tenu de la stœchiométrie,

$$n_{\text{excès}}(I_2) = \frac{c_2 V_{\text{eqv},2}}{2}$$

II | Réaliser

A Étalonnage de la solution de diiode

__/ ___

Premier titrage



- 1) Introduire $V_0 = 10.0 \,\mathrm{mL}$ exactement de la solution de diiode à environ $5 \times 10^{-3} \,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ dans un bécher.
- 2) Titrer cette solution à l'aide du thiosulfate de sodium de concentration molaire $c_2 = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 3) Ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon lorsque la solution commence à se décolorer afin d'indiquer plus précisément la fin de réaction. On notera $V_{\rm eqv,1}$ le volume équivalent.

1

2 solu

II/B Dosage en retour



Second titrage

- 1) Dans un bécher, introduire $5.0 \,\mathrm{mL}$ de cette solution et y ajouter exactement $V_1 = 10.0 \,\mathrm{mL}$ de la solution de diiode du laboratoire.
- 2) Placer sous agitation magnétique pendant au moins 10 minutes.
- 3) Titrer alors l'excès de diiode à l'aide de la solution de thiosulfate de sodium utilisée précédemment.
- 4) Ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon lorsque la solution commence à se décolorer afin d'indiquer plus précisément la fin de réaction. On notera $V_{\rm eqv,2}$ le volume équivalent.

III. Valider 3

- 3 solu
- 4 solu

III Valider

III/A Masse d'acide ascorbique dans un comprimé

On trouve $\boxed{ n_0(\mathrm{H_2Asc}) = n_{\mathrm{r\acute{e}agi}}(\mathrm{I_2}) = c_1 V_1 - \frac{c_2 V_{\mathrm{eqv,2}}}{2} } \Rightarrow \underline{n_0(\mathrm{H_2Asc}) = 2.9 \times 10^{-5} \, \mathrm{mol}}$

6

[7] Il y en a 100 fois plus dans le comprimé, soit

$$\frac{n_{\text{comp}}(\text{H}_2\text{Asc}) = 2,9 \times 10^{-3}\,\text{mol}}{\text{d'où}} \quad \text{et} \quad \boxed{m_{\text{comp}}(\text{H}_2\text{Asc}) = n_{\text{comp}}(\text{H}_2\text{Asc}) M(\text{H}_2\text{Asc})}$$

$$\frac{m_{\text{comp, expe}}(\text{H}_2\text{Asc}) = (510,96 \pm 10,00)\,\text{g·mol}^{-1}}{E_n = \frac{|m_{\text{comp, expe}} - m_{\text{comp, theo}}|}{u(m_{\text{compo,expe}})} \Rightarrow \underline{E_n = 0,2}$$

C'est pas mal!

III/B Méthode alternative

8 On réalise un titrage acido-basique avec suivi pH-métrique de l'acide ascorbique avec de la soude, sachant que p $K_{A,1} = 4,1$ et p $K_{A,2} = 11,8$: pour la première acidité, on trouvera

$$H_2Asc_{(aq)} + HO_{(aq)}^- \longrightarrow HAsc_{(aq)}^- + H_2O_{(l)}$$
 $K^{\circ} = 10^{9.9}$

donc bien une réaction totale. À l'équivalence, $n_0(H_2Asc) = c_bV_{eqv,3}$, et on trouve $V_{eqv,3} = 3.8 \,\mathrm{mL}$.