## Correction du TP

# Analyser

Sécurité



(1)

Polluant: attention au tri.

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

## Titrage préliminaire du diiode

$$2S_2O_{3(aq)}^{2-} = S_4O_{6(aq)}^{2-} + 2e^- \Rightarrow E_1 = E_1^{\circ} + 0.03\log\frac{[S_4O_6^{2-}]c^{\circ}}{[S_2O_3^{2-}]^2}$$
(1)

$$H_2 Asc_{(aq)} = Asc + 2 H_{(aq)}^+ + 2 e^- \Rightarrow E_2 = E_2^\circ + 0.03 \log \frac{[Asc][H^+]^2}{[H_2 Asc]}$$
 (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)

(3)

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	$c_0V_0 - \xi$	$C_2V - 2\xi$	$2\xi$	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

$$(4)$$

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

$$I_{2(s)} + H_2 Asc = 2 I_{(aq)}^- + 2 H_{(aq)}^+ + Asc$$

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

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

On utilise l'unicité du potentiel en solution à l'équilibre pour trouver  $K_2^\circ$  :

$$E_{2} = E_{3} \Leftrightarrow E_{3}^{\circ} + 0.03 \log \frac{[\text{Asc}]_{\text{eq}}[\text{H}^{+}]_{\text{eq}}^{2}}{[\text{H}_{2}\text{Asc}]_{\text{eq}}c^{\circ 2}} = E_{2}^{\circ} + 0.03 \log \frac{c^{\circ 2}}{[\text{I}^{-}]_{\text{eq}}^{2}}$$

$$\Leftrightarrow 0.03 \log K_{2}^{\circ} = E_{3}^{\circ} - E_{2}^{\circ}$$

$$\Leftrightarrow K_{2}^{\circ} = 10^{0.03}(E_{3}^{\circ} - E_{2}^{\circ})$$

$$\Rightarrow \underline{K_{2}^{\circ}} = 10^{13.7} \text{ total}$$

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  $15 \times 2$  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.

(5)

Équation		I <sub>2(s)</sub> -	+ H <sub>2</sub> Asc <sub>(aq)</sub> -	$\rightarrow$ $2I_{(aq)}^{-}$ -	+ 2H <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub> -	+ Asc <sub>(aq)</sub>
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,

$$n_{\text{excès}}(\mathbf{I}_2) = \frac{c_2 V_{\text{eqv},2}}{2}$$

## II | Réaliser

## II/A Étalonnage de la solution de diiode

- 1 Non corrigé.
- 2 On a évidemment

On obtient les valeurs :

Ainsi,

$$c_0 = (4.68 \pm 0.08) \times 10^{-3} \,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow E_N = 3.16$$

On a ainsi bien fait de la doser, puisqu'elle semble avoir bien perdu en concentration!

## II/B Dosage en retour

- 3 Non corrigé.
- 4 On lit  $u(V_1) = \frac{0.02}{\sqrt{3}}$  mL, et on trouve  $u(V_{\text{eqv},2}) = 0.26$  mL.

# $oxed{\mathrm{III}}$ Valider

# III/A Masse d'acide ascorbique dans un comprimé

On trouve  $n_0(H_2Asc) = n_{r\acute{e}agi}(I_2) = c_0V_1 - \frac{c_2V_{eqv,2}}{2} \Rightarrow \underline{n_0(H_2Asc)} = 2.61 \times 10^{-5} \, \text{mol}$ 

III. Valider 3

$$n_0(\text{H}_2\text{Asc}) = (2.61 \pm 0.10) \times 10^{-5} \,\text{mol}$$

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

$$\frac{n_{\text{comp}}(\text{H}_2\text{Asc}) = 2,61 \times 10^{-3} \text{ mol}}{\underline{m_{\text{comp}}, \text{ expe}}(\text{H}_2\text{Asc})} = \frac{n_{\text{comp}}(\text{H}_2\text{Asc}) = n_{\text{comp}}(\text{H}_2\text{Asc})}{\underline{m_{\text{comp, expe}}}(\text{H}_2\text{Asc}) = (459 \pm 18) \text{ mg}}$$
or
$$\boxed{E_n = \frac{|m_{\text{comp, expe}} - m_{\text{comp, theo}}|}{u(m_{\text{compo, expe}})}} \Rightarrow \underline{E_n = 2,35}$$

C'est limite comme correspondance, malgré un bon effort de détermination. Le diiode s'est peut-être encore plus dégradé entre sa mesure et son utilisation mais c'est peu probable. Il se peut que les excipients du comprimé interagissent avec la réaction, on que trop d'empois d'amidon ait été inséré.

## 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

$$\mathrm{H_2Asc_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \longrightarrow HAsc^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}}$$
  $K^{\circ} = 10^{9.9}$ 

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