

# DOSAGES REDOX

**On donne :**  $E^\circ(I_2/I^-) = 0,62 \text{ V}$   
 $E^\circ(\text{asc}_{\text{ox}}/\text{asc}_{\text{réd}}) = 0,13 \text{ V}$

$pK_d(I_3^-) = 2,88$   
 $E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = 1,7 \text{ V}$

$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$   
 $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$

## I- PRINCIPE D'UN DOSAGE et DOSAGE d'une SOLUTION de DIIODE

1°- Quelles conditions thermodynamiques, cinétiques et expérimentales faut-il remplir pour réaliser un dosage ?

2°- En iodométrie on peut doser :

**soit un réducteur** (ex : le dioxyde de soufre, la vitamine C, les sucres ...)

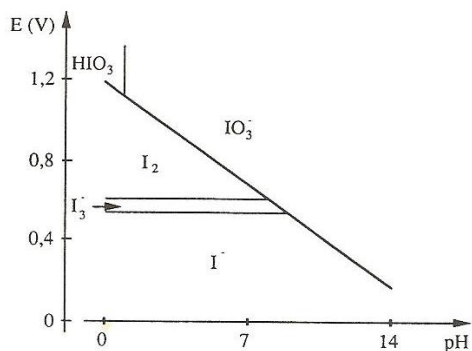
**soit un oxydant** (ex : eau de Javel, eau oxygénée, ions  $\text{Cu}^{2+}$  ...).

**Quand on dose des espèces réductrices**,  $\text{I}_2$  ou  $\text{IO}_3^-$  (selon le pH) jouent le rôle d'oxydant. De tels dosages sont alors **soit directs, soit en retour, appelés aussi par différence**. Expliquer la différence entre ces 2 types de dosage. Prendre l'exemple du dosage de la vitamine C, par une solution de diiode de concentration connue, dosage qui peut se faire directement ou en retour.

Pour doser les sucres, on utilise les ions iodate en milieu basique comme oxydant.

**Quand on dose des espèces oxydantes**, on utilise les ions iodure  $\text{I}^-$  comme réducteur, on les met en excès et ensuite on dose le diiode formé avec par exemple du thiosulfate de sodium titré  $2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . De tels dosages sont dits alors **indirects, appelés aussi par substitution**.

3°- Le diagramme potentiel pH de l'iode montre que le diiode se dismuté en milieu basique. On montre de même que le thiosulfate se dismuté lui aussi en milieu mais **très** acide. *Ecrire ces équations de dismutation. Quelles précautions faut-il alors prendre en iodométrie ?* Expliquer pourquoi, pour le dosage des sucres, on doit revenir en milieu neutre pour faire le dosage.



Sarrazin et Verdaguer – L'oxydo-réduction

4°- a) La solubilité d'une solution de diiode dans l'eau pure est très faible de l'ordre de  $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  soit  $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ , à  $25^\circ\text{C}$ . Le diiode forme un complexe de triiodure  $\text{I}_3^-$  avec les ions  $\text{I}^-$  :  $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$ . Les ions  $\text{I}_3^-$  sont bruns et ont des propriétés oxydantes quasi identiques au diiode. *En déduire le mode de préparation d'une solution de diiode de concentration de l'ordre de  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ .*

b) Calculer le potentiel rédox standard du couple  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$ .

Les solutions de diiode ne sont pas très stables, **pourquoi** ? (Au moins 2 bonnes raisons mais qui peuvent se compenser). Un dosage préalable de la solution de diiode est donc **indispensable**.

### EXPERIENCE:

Doser 20,0 mL de solution de diiode par le thiosulfate de sodium  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ .

### QUESTIONS

- ✓ Donner l'équation du dosage avec  $\text{I}_3^-$ . Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.
- ✓ Calculer la concentration molaire en diiode et l'incertitude sur cette concentration.

## II- DOSAGES DIRECT et EN RETOUR D'UN COMPRIME de VITAMINE C

*Biblio : Des expériences de la famille rédox (les concentrations diffèrent un peu de celles ci-dessous et seul le dosage en retour est envisagé)*

L'acide ascorbique est un **réducteur** de formule brute  $C_6H_8O_6$ , sa forme **oxydée** est  $C_6H_6O_6$ .

La solution d'acide ascorbique ( $M = 176 \text{ g/mol}$ ) a été préparée en mettant 1 comprimé "500" dans 250 mL d'eau.

Réaliser le dosage **colorimétrique** de 20,0 mL de la solution d'acide ascorbique,

- **d'abord en direct** par la solution de diiode,
- **puis en retour** en mettant un excès de diiode et en dosant le diiode restant par la solution de thiosulfate de sodium.

Pour repérer l'équivalence on peut introduire de l'empois d'amidon en fin de dosage (ou du thiodène) qui, très sensible aux traces de diiode, donne un complexe bleu avec celui-ci.

### RESULTATS

- Donner les équations des réactions chimiques de ces dosages.
- Calculer pour chaque dosage la concentration molaire en acide ascorbique et en déduire la masse d'acide ascorbique présente dans un comprimé. Comparer les résultats des 2 méthodes.
- Dans quels cas un dosage en retour est-il nettement préférable?

### QUESTIONS

- ✓ *Quel type de complexe se forme avec l'empois d'amidon et le diiode? (Cf : Sarrazin p.190)*
- ✓ *Donner la formule développée de l'acide ascorbique. Quelles fonctions sont présentes dans la molécule?*
- ✓ *L'acide ascorbique est un diacide de  $pK_a$  4,04 et 11,8 ; expliquer ce caractère acide, dire quels sont les atomes d'hydrogène responsable de ce caractère acide. En déduire une autre méthode de dosage.*
- ✓ *Peut-on utiliser de la vitamine C effervescente pour ce titrage ?*
- ✓ *L'acide ascorbique est un additif alimentaire repéré par le code E 300, quel est son rôle par rapport aux aliments ?*

### III- DOSAGES INDIRECTS : eau de JAVEL , ions $\text{Cu}^{2+}$

#### 1- DOSAGE d'une EAU de JAVEL COMMERCIALE 4,8% en chlore actif

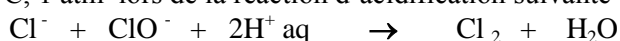
*Biblio : Epreuve orale de chimie de F Porteu (le protocole est décrit pour de l'eau de Javel 9,6 c.a mais on ne dose que 5 mL contre 10 mL dans le protocole ci-dessous)*

L'eau de Javel est un mélange équimolaire de chlorure de sodium et d'hypochlorite de sodium ( $\text{ClO}^- + \text{Na}^+$ ). La densité d'une Eau de Javel 4,8% en chlore actif vaut 1,07.

✓ Le % de chlore actif est un % massique, il rend compte de la masse de dichlore utilisé pour fabriquer 100g d'eau de Javel. La réaction de préparation de l'eau de Javel à partir du dichlore montre que le chlore actif désigne aussi bien le chlore présent dans l'ion chlorure et que le chlore présent dans l'ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$ . L'appellation chlore actif est donc inappropriée, pourquoi ?



✓ Le degré chlorométrique  $D^\circ$  d'une eau de Javel est égal au nombre de litre de dichlore que peut libérer 1 L de solution à 0 °C, 1 atm lors de la réaction d'acidification suivante :



**DOSAGE.** Dans environ 30 mL de KI à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> introduire précisément 10,0 mL d'eau de Javel commerciale 4,8 % en chlore actif qui a été diluée 10 fois par le préparateur, puis environ 10 ml d'acide éthanoïque 1 mol.L<sup>-1</sup>. Doser le diiode formé par le thiosulfate de sodium 0,100 mol.L<sup>-1</sup>.

#### RESULTATS

- Donner les équations des réactions qui interviennent lors ce dosage.
- Calculer la concentration de l'eau de Javel dosée et en déduire le % en c.a. de la solution commerciale qui a été utilisée (c'est à dire avant dilution).

#### QUESTIONS

- ✓ L'ordre d'introduction des réactifs présente-t-il une importance? Justifier.
- ✓ KI a-t-il été introduit en excès ? Si oui de combien et pourquoi?
- ✓ Calculer le  $d^\circ$  chlorométrique que doit théoriquement donner une eau de Javel commerciale 4,8 % en chlore actif (c.a.).
- ✓ Les berlingots d'eau de Javel ne doivent pas être conservés trop longtemps, pourquoi ? Pour justifier la réponse, on calculera les potentiels rédox de l'eau et de l'eau de Javel pour un pH de l'ordre de 10.

#### 2- Dosage des ions cuivre dans une solution de sulfate de cuivre

*Biblio : Des expériences de la famille rédox (les concentrations en cuivre II et thiosulfate sont 2 fois plus petites)*

Les ions  $\text{I}^-$  sont susceptibles de réduire les ions  $\text{Cu}^{2+}$  en ions  $\text{Cu}^+$  sous forme de précipité **blanc** de  $\text{CuI}$  très légèrement coloré par le diiode formé :  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{CuI} + \frac{1}{2}\text{I}_2$

#### DOSAGE

- prélever 10,0 mL de solution de sulfate de cuivre environ 0,1 mol. L<sup>-1</sup>.
- ajouter du KI à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> pour que celui-ci soit en excès. (Faire un calcul préalable).
- Doser par le thiosulfate de sodium 0,100 mol.L<sup>-1</sup>. S'aider de l'empois d'amidon ou du thiodène.

#### RESULTATS

- Donner les équations du dosage
- Calculer la concentration en  $\text{Cu}^{2+}$  de la solution.

#### QUESTION

Pourquoi les ions iodure peuvent-ils réduire les ions  $\text{Cu}^{2+}$  en  $\text{CuI}$  alors que  $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0,16\text{V}$  ? Pour répondre à cette question calculer le potentiel rédox du couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$  sachant que le  $\text{pK}_s$  de  $\text{CuI}$  vaut 12,3 et en déduire la constante d'équilibre de la réaction du dosage.

*Inconvénients de cette méthode: (cf: BUP MAI 83 N°654 p 1013)*

- $\text{I}_2$  s'adsorbe partiellement sur le précipité de  $\text{CuI}$ .
- $\text{CuI}$  peut réagir avec  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  selon :  $\text{CuI} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{CuS}_2\text{O}_3^- + 2\text{I}^-$

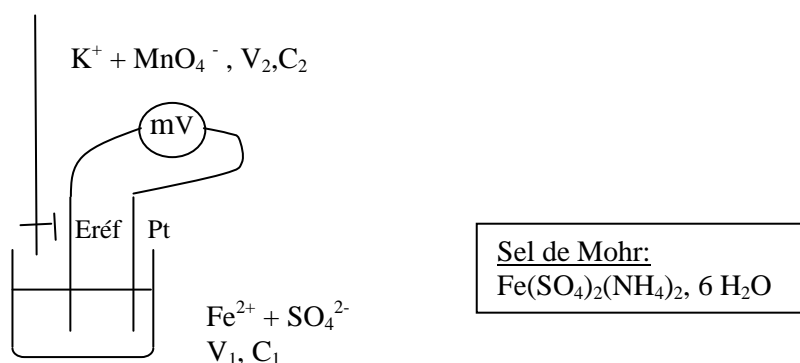
## IV- DOSAGE POTENTIOMETRIQUE des ions $\text{Fe}^{2+}$ par les ions PERMANGANATE $\text{MnO}_4^-$

Biblio : Sarrazin p.83 (aussi 100 Manips T1 )

Pour les développements théoriques : Chimie tout en un PCSI Dunod programme 2013 p969

$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}$  (  $0,67 \text{ V}$  en milieu sulfate ) ;  $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$  ;  $E_{\text{ref}}(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,21 \text{ V}$ .

### DOSAGE



Prélever un volume  $V_1 = 20,0 \text{ mL}$  de solution de sel de Mohr environ  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Ajouter  $10 \text{ mL}$  d'acide sulfurique à  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ . Titrer par une solution de permanganate de potassium environ  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Protéger l'électrode de référence par une allonge.

Relever  $\Delta E$  en fonction du volume  $V_2$  ajouté en allant jusqu'à la double équivalence.

### RESULTATS et QUESTIONS

- Ecrire l'équation du titrage.
- Comment repère-t-on l'équivalence ?
- Calculer la concentration  $C_1$  de la solution à titrer.
- Exprimer le potentiel de l'électrode de platine avant et après l'équivalence. En quels points de la courbe détermine-t-on le potentiel standard des couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  ? Les déterminer et comparer aux valeurs tabulées.
- Quel est en théorie le potentiel  $E_{\text{Pt}}$  à l'équivalence ? Placer cette valeur sur le graphe. Conclure.
- Pourquoi acidifier ? Le choix de l'acide a-t-il de l'importance ?
- Pourquoi, en manganimétrie, met-on toujours le permanganate de potassium dans la burette ?