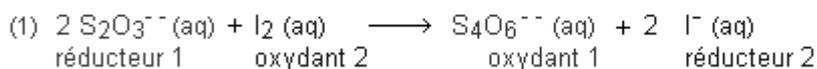
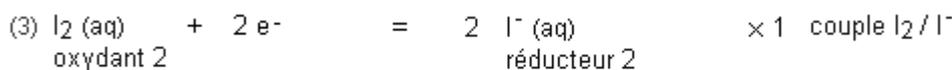
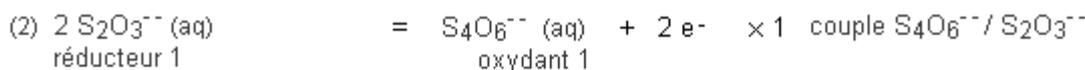


<u>Les titrages</u> <u>colorimétriques</u> <u>Exercice</u>	<u>Dosage du diiode par le thiosulfate.</u> <u>Correction</u>	<u>Constitution et</u> <u>transformation de</u> <u>la matière</u> <u>Séquence 1</u>
------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------

1. Pour prélever 10 mL de la solution de diiode à doser et pour les placer dans un bécher on se sert d'une pipette jaugée.

2. La réaction de dosage, rapide et totale, est la suivante :  $I_{2(aq)} + 2 S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2 I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}(aq)$  (1)

Ecrivons les demi-équations électroniques relatives aux couples d'oxydoréduction mis en jeu.



(1) s'obtient en ajoutant (2) et (3)

Le réducteur 1 donne 2 électrons, l'oxydant 2 reçoit ces 2 électrons.

Le réactif  $S_2O_3^{2-}$  est un réducteur car il donne des électrons. (4)

Le réactif  $I_2$  est un oxydant car il reçoit des électrons. (5)

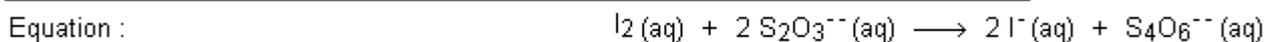
### 3. Début du dosage.

Donnons le tableau descriptif du système chimique en début de dosage, lorsque le réactif limitant est le réactif ajouté (réactif titrant).

$V_0$  désigne le volume initial de la solution d'oxydant  $I_2$  (de concentration molaire volumique  $C_0$ ).

$V_r$  désigne le volume de la solution de réducteur  $S_2O_3^{2-}$  (de concentration molaire volumique  $C_r$ ) ajouté.

Avant l'équivalence, seuls les ions thiosulfates (réactif limitant) disparaissent totalement



Etat initial (mol)	avancement : 0	$n_0 = C_0 \cdot V_0$	$n_r = C_r \cdot V_r$	0	0
Etat intermédiaire (mol)	avancement : x	$C_0 \cdot V_0 - x$	$C_r \cdot V_r - 2x$	2x	x
Etat final (mol)	avancement : $x_{\max} = \frac{C_r \cdot V_r}{2}$	$C_0 \cdot V_0 - x_{\max}$	0	$2x_{\max}$	$x_{\max}$

. (6)

L'avancement maximal de la réaction s'obtient en écrivant que  $C_r \cdot V_r - 2x_{\max} = 0$ .

On obtient :  $x_{\max} = C_r \cdot V_r / 2$ . (7)

#### 4. Equivalence :

Définition : A l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage (1). Ils sont tous deux intégralement consommés.

Avant l'équivalence, le réactif limitant était le réactif ajouté (réactif titrant), après l'équivalence le réactif limitant sera le réactif initialement présent dans le bécher (réactif titré).

a. Donnons le tableau descriptif du système chimique à l'équivalence.

$V_0$  désigne le volume initial de la solution d'oxydant  $I_2$  (de concentration molaire volumique  $C_0$ ). (8)

$V_{rE}$  désigne le volume de la solution de réducteur  $S_2O_3^{2-}$  (de concentration molaire volumique  $C_r$ ) nécessaire pour obtenir l'équivalence. (9)

$x_E$  désigne l'avancement maximal de la réaction à l'équivalence. . (10)

A l'équivalence, les deux réactifs ( $I_2$  et  $S_2O_3^{2-}$ ) disparaissent totalement.

Equation :		$I_2(aq) + 2 S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow 2 I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$			
Etat initial (mol)	avancement : 0	$n_0 = C_0 \cdot V_0$	$n_r = C_r \cdot V_{rE}$	0	0
Etat intermédiaire (mol)	avancement : x	$C_0 \cdot V_0 - x$	$C_r \cdot V_{rE} - 2x$	2x	x
Etat final (mol)	avancement : $x_E = \frac{C_r \cdot V_{rE}}{2}$	0	0	$2x_E$	$x_E$

$$\text{Les deux relations } C_0 \cdot V_0 - x_E = 0 \text{ et } C_r \cdot V_{rE} - 2x_E = 0 \text{ donnent } x_E = C_0 \cdot V_0 = \frac{C_r \cdot V_{rE}}{2} \quad (11)$$

b. Calculons, en fonction de  $C_r$ ,  $V_0$  et  $V_{rE}$ , la concentration  $C_0$  de diiode  $I_2$  contenue dans la solution à doser.

Les deux relations du tableau ci-dessus ont permis d'écrire :

$$C_0 \cdot V_0 = 0,5 \times C_r \cdot V_{rE} \quad (12) \quad \text{On en déduit : } C_0 = 0,5 \times C_r \cdot V_{rE} / V_0 \quad (13)$$

Numériquement :

$$C_0 = 0,5 \times 0,010 \times 9,2 \cdot 10^{-3} / 10 \cdot 10^{-3}$$

$$C_0 = 0,0046 \text{ mol / L} = 4,6 \text{ mmol / L} \quad (14)$$

Remarque : On peut retrouver, assez rapidement, la relation (13).

Reprenons l'équation de la réaction support du dosage :  $1 I_2 + 2 S_2O_3^{2-} \rightarrow 2 I^- + S_4O_6^{2-}$  . (1)

A l'équivalence, les deux réactifs  $I_2$  et  $S_2O_3^{2-}$  disparaissent totalement et simultanément.

D'après les coefficients de l'équation (1) ci-dessus, on voit que cela se produit lorsque :

$$n(I_2)_{\text{initial}} / 1 = n(S_2O_3^{2-})_{\text{ajouté}} / 2 .$$

$$\text{On en déduit : } n(I_2)_{\text{initial}} = 0,5 \times n(S_2O_3^{2-})_{\text{ajouté}} \quad \text{Soit : } C_0 \cdot V_0 = 0,5 \times C_r \cdot V_{rE}$$

La concentration en diiode du prélèvement est donc :

$$C_0 = n(I_2) / V_0 = 0,5 \times C_r \cdot V_{rE} / V_0 \quad \text{On retrouve la relation (13)}$$

#### 5- Indicateur coloré.

L'empois d'amidon joue le rôle d'un indicateur coloré détectant l'équivalence. Expliquons comment il intervient.

Avant l'équivalence le diiode en excès forme avec l'empois d'amidon une espèce chimique de couleur bleue.

A l'équivalence toutes les molécules de diiode sont consommées, l'empois d'amidon ne peut plus se fixer à ces molécules  $I_2$  et le mélange devient incolore.

C'est donc la disparition de la couleur bleue qui indique que l'on a atteint l'équivalence.

Remarque : Parfois c'est le réactif lui même qui joue le rôle d'indicateur coloré. Par exemple, dans le cas du dosage des ions ferreux par les ions permanganate, c'est l'apparition de la couleur violette des ions permanganates qui indique que l'on a atteint l'équivalence.

Dans l'exemple étudié ci-dessus la disparition de la couleur jaune pâle des molécules de diiode n'est pas assez nette. Cela justifie l'utilisation de l'empois d'amidon.