

Exercice 1 Dosage de l'acide bromhydrique

On souhaite déterminer la concentration C inconnue d'une solution d'acide bromhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+, \text{Br}^-$) ; pour cela, on prélève $V = 20 \text{ mL}$ de solution, que l'on dose avec une solution d'hydroxyde de sodium ("soude") (Na^+, HO^-) de concentration $C_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. On donne $\text{p}K_e = 14$ à 25°C (constante d'autoprotolyse de l'eau)

- 1) Réaliser un schéma du dispositif expérimental permettant d'effectuer le dosage.
- 2) Ecrire l'équation-bilan de la réaction du dosage. Calculer sa constante d'équilibre et commenter la valeur obtenue.

A l'équivalence, le volume de soude versé vaut $V_{\text{éq}} = 9,2 \text{ mL}$.

- 3) Que signifie "à l'équivalence" ? A l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer la concentration inconnue C .
- 4) Comment peut-on repérer l'équivalence dans un dosage de ce type ?

Exercice 2 Pollution à l'ozone

On prélève $1,00 \text{ m}^3$ d'air (1,0 bar, 293 K) d'une région particulièrement polluée de Paris. On le fait barboter dans une solution de iodure de potassium K^+, I^- : en présence d'ozone O_3 on obtient des ions triiodure I_3^- . On effectue un dosage en retour des ions I_3^- formés par du thiosulfate de sodium $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}, 2 \text{ Na}^+$ à $C_0 = 0,00250 \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume équivalent vaut $V_e = 2,87 \text{ mL}$. Les couples intervenant sont O_3/O_2 , $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et I_3^-/I^- .

- 1) Quelle est la réaction (1) qui a lieu lorsque l'air pollué barbote dans la solution d'iodure de potassium? On supposera cette réaction quasi-totale.
- 2) Donner l'équation de la réaction (2) de dosage, on supposera aussi cette réaction quasi-totale.
- 3) Déterminer le nombre de moles n , puis la masse m d'ozone contenue initialement dans l'air, $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$.
- 4) Sachant que le seuil d'information au public est atteint pour $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air et que le seuil d'alerte est atteint pour $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ d'air, quel est le niveau d'alerte dans ce cas ?
- 5) Questions supplémentaires: Déterminer la valeur de la constante d'équilibre des réactions (1) et (2) et conclure quant à leur caractère quasi-total. $E^\circ(\text{O}_3/\text{O}_2) = 2,075 \text{ V}$, $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = 0,53 \text{ V}$.

Corrigé

Exercice 1 Dosage de l'acide bromhydrique

1) voir ci-contre



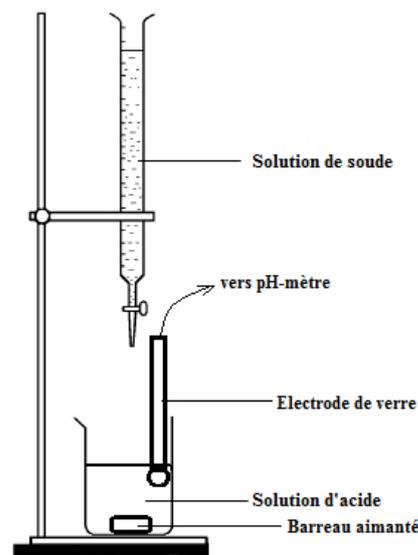
$$K = \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]} = \frac{1}{K_e} = 10^{14}$$

La réaction est quantitative (c'est souhaitable dans le cadre d'un dosage)

3) A l'équivalence, les deux réactifs sont limitants (ou consommés si on considère la réaction comme totale)

Tableau d'avancement à l'équivalence :

	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} +$	$\text{HO}^-_{(\text{aq})}$	$=$	$2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
EI	CV	$C_0 V_{\text{eq}}$		excès
EF	$CV - x_F$	$C_0 V_{\text{eq}} - x_F$		excès

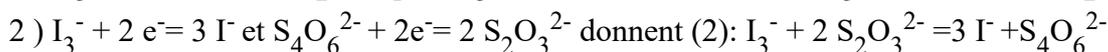
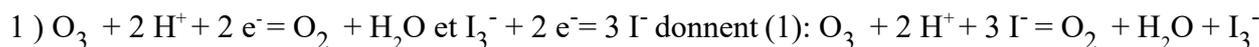


A l'équivalence les deux réactifs sont consommés : $CV - x_F = 0$ et $C_0 V_{\text{eq}} - x_F = 0 \Rightarrow CV = C_0 V_{\text{eq}}$

On en déduit $C = C_0 \frac{V_{\text{eq}}}{V} = \frac{0,100,9,2}{20} = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

4) L'équivalence peut être repérée par suivi pH-métrique (saut de pH, méthode des tangentes), par suivi conductimétrique (rupture de pente de la conductivité), ou grâce au virage d'un indicateur acido-basique coloré.

Exercice 2 Pollution à l'ozone



3) A l'équivalence, on a versé $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = C_0 \cdot V_e$. A l'état final de la réaction (2), les 2 réactifs sont épuisés donc $C_0 \cdot V_e - 2x_{\text{max}} = 0$ et $n(\text{I}_3^-) - x_{\text{max}} = 0$ donc $n(\text{I}_3^-) = x_{\text{max}} = C_0 \cdot V_e / 2$

Par la réaction (1), on a $n(\text{I}_3^-) = n$ donc $n = 7,18 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ donc $m = 344 \mu\text{g}$

4) On atteint $344 \mu\text{g}/\text{m}^3$ donc le seuil d'alerte est n'est pas déclenché mais le seuil d'information au public l'est.

5) Questions supplémentaires:

Egalité des potentiels à l'équilibre :

$$E(\text{O}_3/\text{O}_2) = E^\circ(\text{O}_3/\text{O}_2) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{P_{\text{O}_3} [\text{H}^+]^2}{P_{\text{O}_2}}\right) = E(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]^3}\right)$$

$$\text{Donc } E^\circ(\text{O}_3/\text{O}_2) - E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) = \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]^3}\right) - \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{P_{\text{O}_3} [\text{H}^+]^2}{P_{\text{O}_2}}\right) = \frac{0,06}{2} \log(K)$$

$$\text{Donc } K = 10^{\frac{2}{0,06}(E^\circ(\text{O}_3/\text{O}_2) - E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-))} = 10^{51,5} > 10^4 : \text{ quantitative}$$

De même :

$$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}\right) = E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]^3}\right)$$

$$\text{Donc } E^\circ(\text{I}_3^-/\text{I}^-) - E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}\right) - \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]^3}\right) = \frac{0,06}{2} \log K$$

$$\text{Alors } K = 10^{15} > 10^4 : \text{ quantitative}$$