Spécialité : Les fresques de Bamiyan

Bac S 2018 Polynésie (ancien programme) · Exercice 4 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1 Montrer que la quantité de matière de diiode formée par la réaction (2) et titrée est égale à $\frac{1}{2}\,c\,V_E$.

Données utiles réaction support du titrage (3) : $\mathrm{I_2} + 2\,{\mathrm{S_2O_3}}^{2-} \longrightarrow 2\,\mathrm{I^-} + {\mathrm{S_4O_6}}^{2-}$; c : concentration de la solution de thiosulfate de sodium ; V_E : volume versé à l'équivalence

Le diiode formé par la réaction (2) est l'espèce titrée ; les ions thiosulfate sont l'espèce titrante.

À l'équivalence, les réactifs de la réaction (3) ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques : une mole de diiode réagit avec deux moles d'ions thiosulfate.

$$\frac{n(\mathrm{I_2})_{\text{titré}}}{1} = \frac{n({\mathrm{S_2O_3}}^{2-})_{\text{versé}}}{2}$$

Or $n({\mathrm{S_2O_3}}^{2-})_{\text{versé}} = c\,V_E$, donc :

$$\boxed{n(\mathrm{I_2}) = \frac{1}{2}\,c\,V_E}$$

PIÈGE
Placer le coefficient 2 du mauvais côté et écrire $n(\mathrm{I_2}) = 2\,c\,V_E$. Il faut deux ions thiosulfate pour un seul diiode : la quantité de diiode est la moitié de celle de thiosulfate.

MÉTHODE
Pour toute relation à l'équivalence : diviser chaque quantité de matière par le nombre stœchiométrique de l'espèce dans l'équation du titrage, puis égaler les deux quotients.

2 Déterminer, à partir de l'échantillon E2, la quantité de matière initiale de chlorure d'iode contenue dans 10,0 mL de réactif de Wijs. Problème : les peintres auraient-ils pu remplacer l'huile de noix par de l'huile d'olive pour réaliser les fresques ?

Données utiles $c = 2{,}00 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1} ; $V_{E1} = 11{,}9$ mL ; $V_{E2} = 22{,}9$ mL ; $m_{\text{huile}} = 0{,}30$ g ; $M(\text{I}_2) = 254$ g · mol^{-1} ; huile siccative : indice d'iode supérieur à 150 ; non siccative : de 0 à 110

Question 2

L'échantillon E2 ne contient pas d'huile : tout le chlorure d'iode introduit est transformé en diiode par la réaction (2), qui forme une mole de I_2 par mole de ICl. Avec la relation de la question 1 :

$$n(\text{ICl})_{\text{initial}} = \frac{c\,V_{E2}}{2} = \frac{2{,}00 \times 10^{-1} \times 22{,}9 \times 10^{-3}}{2} = 2{,}29 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

Problème

L'huile de noix convient parce qu'elle est siccative. L'huile d'olive peut la remplacer seulement si elle l'est aussi : il faut donc calculer son indice d'iode.

Chlorure d'iode restant dans E1. Le chlorure d'iode qui ne s'est pas fixé sur l'huile est transformé en diiode, puis titré :

$$n(\text{ICl})_{\text{restant}} = \frac{c\,V_{E1}}{2} = \frac{2{,}00 \times 10^{-1} \times 11{,}9 \times 10^{-3}}{2} = 1{,}19 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

Chlorure d'iode fixé sur l'huile. Les deux échantillons ont reçu le même volume de réactif de Wijs :

$$n(\text{ICl})_{\text{fixé}} = n(\text{ICl})_{\text{initial}} - n(\text{ICl})_{\text{restant}}$$

$$n(\text{ICl})_{\text{fixé}} = 2{,}29 \times 10^{-3} - 1{,}19 \times 10^{-3} = 1{,}10 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

Masse de diiode équivalente. D'après l'énoncé, la même quantité de diiode se fixerait sur les doubles liaisons : $n(\text{I}_2) = 1{,}10 \times 10^{-3}$ mol.

$$m(\text{I}_2) = n(\text{I}_2) \times M(\text{I}_2) = 1{,}10 \times 10^{-3} \times 254 = 0{,}279\ \text{g}$$

Indice d'iode. Cette masse se fixe sur 0,30 g d'huile ; pour 100 g d'huile, par proportionnalité :

$$\text{indice} = \frac{0{,}2794 \times 100}{0{,}30} = 93$$

Conclusion. $93 < 110$: l'huile d'olive est non siccative, elle ne forme pas de film solide en séchant.

Regard critique. Le repérage de l'équivalence et la pesée de 0,30 g limitent la précision, mais l'indice trouvé est très éloigné du seuil de 150 : la conclusion est sûre.

$n(\text{ICl})_{\text{initial}} = 2{,}29 \times 10^{-3}$ mol. Problème : indice d'iode de l'huile d'olive ≈ 93, huile **non siccative** ; les peintres n'auraient pas pu remplacer l'huile de noix par de l'huile d'olive.

PIÈGE
Calculer l'indice avec V_{E1} seul : ce volume donne le chlorure d'iode qui reste, pas celui qui s'est fixé sur l'huile. C'est la différence entre les deux titrages qui compte.

COMPRENDRE
L'indice est donné avec deux chiffres significatifs, comme la masse d'huile (0,30 g) ; la valeur intermédiaire 0,2794 g n'est pas arrondie dans le calcul. Les quantités de matière en gardent trois, comme c et les volumes.

COMPRENDRE
Ce titrage indirect (réactif en excès, puis dosage de l'excès) relève de l'ancien enseignement de spécialité : il n'est plus exigible aujourd'hui, mais l'équivalence et les bilans de matière utilisés restent au programme.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{2.00 \times 10^{-1} \times 22.9 \times 10^{-3}}{2} \approx 0.00229$$

$$\frac{2.00 \times 10^{-1} \times 11.9 \times 10^{-3}}{2} \approx 0.00119$$

$$2.29 \times 10^{-3} - 1.19 \times 10^{-3} \approx 0.0011$$

$$1.10 \times 10^{-3} \times 254 \approx 0.2794$$

$$\frac{0.2794 \times 100}{0.30} \approx 93.13333$$