

■ Au programme des exercices

- Chapitre OND2 : Propagation d'ondes électromagnétiques dans les plasmas
- Chapitre CHIM3 : Réactions d'oxydoréduction

■ Questions de cours

1. On considère un plasma peu dense composé de cations supposés fixes et d'électrons libres de densité particulière n_e , de charge $-e$, de masse m et on néglige les interactions des électrons avec les autres particules. Les électrons sont considérés comme étant non relativistes. Définir la notion de plasma et établir l'expression de la conductivité du plasma et définir la pulsation plasma ω_p du plasma en fonction des grandeurs caractéristiques du système.
2. ♥♥ On étudie la possibilité de propagation du champ $\vec{E} = E_0 \exp(j(\omega t - kx)) \vec{e}_z$ dans un plasma dilué dont la conductivité électrique complexe vaut $\underline{\gamma}(\omega) = -i \frac{n_e e^2}{\omega m_e}$. Etablir l'équation de propagation du champ \vec{E} et en déduire la relation de dispersion caractéristique du plasma, où on fera apparaître la pulsation ω_p .
3. ♥♥ On considère un plasma dilué vérifiant la relation de dispersion $\underline{k}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right) = \frac{\omega^2 - \omega_p^2}{c^2}$ avec $\omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}$. Discuter des possibilités de propagation du champ $\vec{E} = E_0 \exp(j(\omega t - kx)) \vec{e}_z$ en fonction des valeurs de la pulsation ω .
4. ♥ Vitesse de groupe et vitesse de phase (aucune notion quantitative exigible sur le paquet d'onde). On rappelle la relation de dispersion du plasma dilué : $\underline{k}^2 = \frac{\omega^2 - \omega_p^2}{c^2} > 0$; établir les expressions des vitesses de groupe et de phase dans le cas où $\omega > \omega_p$.
5. Phénomène de dispersion (discussion qualitative).
6. ♥♥ Soient les couples : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et I_2/I^- de potentiels redox standards respectifs E_1° et E_2° . Ecrire l'équation de réaction des ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ par les ions iodure I^- . Identifier l'oxydant et le réducteur. Etablir l'expression de la constante d'équilibre de la réaction en fonction des potentiels standards.
7. ♥ On considère la pile étain/mercure schématisée comme suit



Les solutions de chacune des deux demi-piles ont le même volume $V = 50,0 \text{ mL}$, avec les concentrations suivantes :

$$[\text{Hg}_2^{2+}]_0 = c_0 = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}, [\text{Hg}_2^{2+}]_0 = [\text{Sn}^{4+}]_0 = c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}, [\text{Sn}^{2+}]_0 = c_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.$$

On donne $E_1^\circ = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,91 \text{ V}$ et $E_2^\circ = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$.

Faire un schéma de la pile en commentant (jonction électrolytique notamment). Déterminer la polarité de la pile et l'équation de sa réaction de fonctionnement, en indiquant l'anode et la cathode. Quel est le critère vérifié lorsque la pile est « usée » ?

8. ♥ On étudie le dosage des ions hypochlorite ClO^- à la concentration C_s dans une solution (S) par iodométrie.

$$\text{Données : } E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V ; } E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V ; } E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = 1,70 \text{ V}$$

Etape (1) : Prélever un volume $V_S = 20,0 \text{ mL}$ de solution (S) et y ajouter $V_I = 20 \text{ mL}$ d'une solution d'iodure de potassium (K^+, I^-) à $C_I = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu acide.

Etape (2) : Doser ce mélange par du thiosulfate à $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$; le volume équivalent est $V_e = 13,0 \text{ mL}$.

Ecrire les équations des réactions mises en jeu au cours des étapes (1) et (2) et déterminer la concentration C_s en ions hypochlorite de la solution (S).

■ Questions de cours avec éléments de réponses

- On considère un plasma peu dense composé de cations supposés fixes et d'électrons libres de densité particulaire n_e , de charge $-e$, de masse m et on néglige les interactions des électrons avec les autres particules. Les électrons sont considérés comme étant non relativistes. Définir la notion de plasma et établir l'expression de la conductivité du plasma et définir la pulsation plasma ω_p du plasma en fonction des grandeurs caractéristiques du système.

Plasma : gaz composé d'atomes ou de molécules partiellement ou complètement **ionisés** (mélange d'atomes ou de molécules, d'électrons et d'ions positifs issus de la perte d'un ou de plusieurs électrons), l'ensemble étant électriquement neutre. On parle de plasma lorsque le nombre d'électrons libres est du même ordre de grandeur que le nombre de molécules.

En considérant les cations fixes, $\vec{j} = n_e(-e)\vec{v}_e$

Déterminons la vitesse des électrons et des ions en régime harmonique en leur appliquant le PFD

$$m_e \frac{d\vec{v}_e}{dt} = -e\vec{E} \Rightarrow im_e\omega\vec{v}_e = -e\vec{E} \Rightarrow \vec{v}_e = -\frac{e\vec{E}}{i\omega m_e} \Rightarrow \vec{j} = -i\frac{n_e e^2}{\omega m_e}\vec{E}$$

Relation formellement analogue à la loi d'Ohm locale $\vec{j} = \gamma\vec{E}$. On peut alors définir par analogie avec un conducteur ohmique une conductivité électrique complexe du plasma :

$$\underline{\gamma}(\omega) = -i\frac{n_e e^2}{\omega m_e}$$

- ♥♥ On étudie la possibilité de propagation du champ $\vec{E} = E_0 \exp(j(\omega t - kx))\vec{e}_z$ dans un plasma dilué dont la conductivité électrique complexe vaut $\underline{\gamma}(\omega) = -i\frac{n_e e^2}{\omega m_e}$. Etablir l'équation de propagation du champ \vec{E} et en déduire la relation de dispersion caractéristique du plasma, où on fera apparaître la pulsation ω_p .

quatre équations de Maxwell $\text{div}\vec{E} = 0, \text{div}\vec{B} = 0, \overrightarrow{\text{rot}}\vec{E} = -\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}, \overrightarrow{\text{rot}}\vec{B} = \mu_0\vec{j} + \mu_0\varepsilon_0\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}$

D'autre part, d'après les formules d'analyse vectorielle, $\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{rot}}\vec{E}) = \overrightarrow{\text{grad}}(\text{div}\vec{E}) - \Delta\vec{E} = -\Delta\vec{E}$

En combinant les équations de Maxwell :

$$\overrightarrow{\text{rot}}(\overrightarrow{\text{rot}}\vec{E}) = -\overrightarrow{\text{rot}}\left(\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}\right) = -\frac{\partial\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{B})}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial t}\left(\mu_0\vec{j} + \mu_0\varepsilon_0\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}\right) \stackrel{\substack{\text{pseudo loi} \\ \text{d'Ohm locale}}}{=} -\frac{\partial}{\partial t}\left(\mu_0\underline{\gamma}\vec{E} + \mu_0\varepsilon_0\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}\right)$$

$$\Delta\vec{E} - \mu_0\varepsilon_0\frac{\partial^2\vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0\underline{\gamma}\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}$$

En injectant $\vec{E} = E_0 \exp(j(\omega t - kx))\vec{e}_z$, dans l'équation de propagation, on obtient la relation de dispersion :

$$-k^2\vec{E} = \mu_0\underline{\gamma}i\omega\vec{E} + \mu_0\varepsilon_0(i\omega)^2\vec{E} \stackrel{\substack{\text{pseudo loi} \\ \mu_0\varepsilon_0 c^2 = 1}}{=} \left(\mu_0\underline{\gamma}i\omega + \frac{1}{c^2}(i\omega)^2\right)\vec{E} = \left(\frac{\mu_0\underline{\gamma}}{i\omega} + \frac{1}{c^2}\right)(i\omega)^2\vec{E}$$

$$-k^2\vec{E} \stackrel{\substack{\text{pseudo loi} \\ \underline{\gamma} = -i\frac{n_e e^2}{\omega m_e}}}{=} \left(-\frac{\mu_0 i \frac{n_e e^2}{\omega m_e}}{i\omega} + \frac{1}{c^2}\right)(i\omega)^2\vec{E} = -\left(-\frac{\mu_0 n_e e^2}{\omega^2 m_e} + \frac{1}{c^2}\right)\omega^2\vec{E} \stackrel{\substack{\text{pseudo loi} \\ \mu_0\varepsilon_0 c^2 = 1}}{=} -\left(-\frac{n_e e^2}{\omega^2 m_e \varepsilon_0 c^2} + \frac{1}{c^2}\right)\omega^2\vec{E}$$

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left(1 - \frac{n_e e^2}{\omega^2 m_e \varepsilon_0}\right)$$

En posant $\omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}$, avec par définition ω_p pulsation plasma :

$$\underline{k}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) = \frac{\omega^2 - \omega_p^2}{c^2}$$

3. ♥♥ On considère un plasma dilué vérifiant la relation de dispersion $\underline{k}^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) = \frac{\omega^2 - \omega_p^2}{c^2}$ avec $\omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}$. Discuter des possibilités de propagation du champ $\vec{E} = E_0 \exp(j(\omega t - kx)) \vec{e}_z$ en fonction des valeurs de la pulsation ω .

→ $\omega > \omega_p$: $k^2 > 0$, k est réel et l'onde pourra se propager.

→ $\omega < \omega_p$: $k^2 < 0$, k est imaginaire pur ce qui n'est pas compatible avec la propagation d'une onde ; on obtient une **onde évanescente**.

Le plasma se comporte comme un **filtre passe haut** pour les OEMPPH (filtre d'ordre infini), de **pulsation de coupure** la **pulsation plasma** $\omega = \omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}}$ qui correspond ainsi à la valeur minimale en dessous de laquelle l'onde ne peut se propager dans le plasma .

Pour $\omega > \omega_p$, \underline{k}^2 est un réel positif, \underline{k} est alors réel pur :

$$k = k_r = \pm \sqrt{\frac{\omega^2 - \omega_p^2}{c^2}}$$

Il s'agit d'une onde progressive se propageant à la vitesse de phase :

$$v_\varphi = \frac{\omega}{k_r} = c \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 - \omega_p^2}} = \frac{c}{\sqrt{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}}}$$

Pour $\omega < \omega_p$, \underline{k}^2 est un réel négatif, \underline{k} est alors imaginaire pur :

$$\underline{k} = ik_i = \pm i \sqrt{\frac{\omega_p^2 - \omega^2}{c^2}}$$

On définit alors $|k_i| = \frac{1}{\delta} = \sqrt{\frac{\omega_p^2 - \omega^2}{c^2}}$ soit $\underline{k} = ik_i = \pm \frac{i}{\delta}$

$$d'où \quad \vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i(\omega t - ik_i x)) = \vec{E}_0 e^{k_i x} e^{i\omega t}$$

Soit

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{k_i x} \cos(\omega t + \varphi) = \vec{E}_0 e^{\pm x/\delta} \cos(\omega t + \varphi)$$

Il n'y a plus de propagation (absence de couplage espace et temps) mais selon le signe une amplification menant à une solution divergente soit à une solution physiquement non acceptable, le plasma n'étant pas un milieu amplificateur fournissant de l'énergie à l'onde, ou une atténuation. Finalement :

$$\underline{k} = ik_i = -i \sqrt{\frac{\omega_p^2 - \omega^2}{c^2}} = -\frac{i}{\delta} \quad d'où \quad \vec{E} = \vec{E}_0 \exp\left(i\left(\omega t + \frac{i}{\delta}x\right)\right) = \vec{E}_0 e^{-\frac{x}{\delta}} e^{i\omega t}$$

$\delta = \frac{1}{|k_i|} = \sqrt{\frac{\omega_p^2 - \omega^2}{c^2}}$ distance caractéristique associée à ce phénomène d'atténuation, appelée **profondeur de pénétration ou épaisseur de peau** (au bout d'une distance de quelques δ , l'amplitude de l'onde devient négligeable).

4. ♥ Vitesse de groupe et vitesse de phase (aucune notion quantitative exigible sur le paquet d'onde). On rappelle la relation de dispersion du plasma dilué : $\underline{k}^2 = \frac{\omega^2 - \omega_p^2}{c^2} > 0$; établir les expressions des vitesses de groupe et de phase dans le cas où $\omega > \omega_p$.

Les vitesses de groupe et de phases sont définies pour des ondes progressives (non définies dans le cas de l'onde évanescence notamment). La vitesse de groupe est définie pour un paquet d'onde, qui peut être modélisé par une onde de pulsation ω_0 centrale se propageant à la vitesse de phase $v_\varphi(\omega_0)$ dont l'amplitude est modulée par une enveloppe se propageant à la vitesse de groupe v_g .

Vitesse de phase correspondant à la vitesse d'une OPPH quelconque de pulsation ω :

$$v_\varphi = \frac{\omega}{k_r(\omega)} = \frac{\omega}{\text{Re}(\underline{k}(\omega))}$$

Elle n'a pas de réalité physique, et ne correspond pas à un transport d'énergie.

Vitesse de groupe de l'onde globale correspondant à la vitesse de l'onde enveloppe pour un paquet d'onde :

$$v_g = \left(\frac{d\omega}{dk_r} \right)_{\omega_0} = \left(\frac{d\omega}{d\text{Re}(\underline{k}(\omega_0))} \right)_{\omega_0}$$

On montre qu'elle s'identifie généralement à la vitesse de propagation de l'énergie. La vitesse de groupe reste dans ce cas inférieure à la vitesse de la lumière : $v_g(\omega) \leq c$ afin de respecter la théorie de la relativité d'Einstein

En différenciant la relation de dispersion :

$$c^2 k^2 = \omega^2 - \omega_p^2 \Rightarrow 2c^2 k dk = 2\omega d\omega \quad \text{soit} \quad v_g = \frac{d\omega}{dk} = c^2 \frac{k}{\omega} = \frac{c^2}{v_\varphi}. \text{ Finalement :}$$

$$v_\varphi = \frac{\omega}{k} = \frac{c}{\sqrt{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}}} \quad v_g = \frac{d\omega}{dk} = c \sqrt{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}}$$

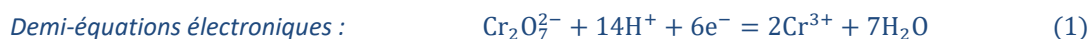
Relation de Klein-Gordon : $v_g v_\varphi = c^2$

Pour $\omega > \omega_p$, on en déduit les propriétés suivantes : $v_\varphi > c$ et $v_g < c$

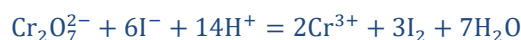
5. Phénomène de dispersion (discussion qualitative).

6. ♥♥ Soient les couples : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et I_2/I^- de potentiels redox standards respectifs E_1° et E_2° . Ecrire l'équation de réaction des ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ avec les ions iodure I^- . Identifier l'oxydant et le réducteur. Donner les expressions des potentiels redox associés à chaque couple.

Pour les non cœurs ou en exo : établir l'expression de la constante d'équilibre de la réaction en fonction des potentiels standards.



Pour se ramener au même nombre d'électrons échangés dans les deux demi-équations : (2) × 3



Réduction des ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et oxydation des ions iodure I^- , donc $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oxydant et I^- réducteur.

D'après la L.A.M. : $K^\circ = \frac{[\text{Cr}^{3+}]_{\text{éq}}^2 [\text{I}_2]_{\text{éq}}^3}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{éq}} [\text{H}^+]_{\text{éq}}^{14} [\text{I}^-]_{\text{éq}}^6}$

Loi de Nernst :

$$E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right)$$

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

À l'équilibre, $E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})_{\text{éq}} = E(\text{I}_2/\text{I}^-)_{\text{éq}}$ soit

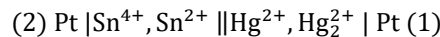
$$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{éq}} [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]_{\text{éq}}^2} \right) = E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[\text{I}_2]_{\text{éq}}}{[\text{I}^-]_{\text{éq}}^2} \right)$$

$$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = \frac{0,06 \times 3}{6} \log \left(\frac{[\text{I}_2]_{\text{éq}}}{[\text{I}^-]_{\text{éq}}^2} \right) - \frac{0,06}{6} \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{éq}} [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]_{\text{éq}}^2} \right)$$

$$E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = \frac{0,06}{6} \log(K^\circ)$$

$$K^\circ = 10^{\frac{6(E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-))}{0,06}} = 10^{\frac{6(E^\circ_{\text{ox}} - E^\circ_{\text{red}})}{0,06}}$$

7. ♥ On considère la pile étain/mercure schématisée comme suit



Les solutions de chacune des deux demi-piles ont le même volume $V = 50,0 \text{ mL}$, avec les concentrations suivantes :

$$[\text{Hg}_2^{2+}]_0 = c_0 = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}, [\text{Hg}_2^{2+}]_0 = [\text{Sn}^{4+}]_0 = c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}, [\text{Sn}^{2+}]_0 = c_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.$$

On donne $E_1^\circ = E^\circ(\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}) = 0,91 \text{ V}$ et $E_2^\circ = E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ V}$.

Faire un schéma de la pile en commentant (jonction électrolytique notamment). Déterminer la polarité de la pile et l'équation de sa réaction de fonctionnement, en indiquant l'anode et la cathode. Quel est le critère vérifié lorsque la pile est « usée » ?

Pour déterminer la polarité de la pile, il faut déterminer quelle électrode a le potentiel le plus élevé.



formule de Nernst à l'état initial :

$$E_{1,0} = E_1^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]_0^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]_0 c^\circ}$$

A.N. : $E_{1,0} = 0,91 + 0,03 \log 50 = \mathbf{0,96 \text{ V}} = E_{1,0}$

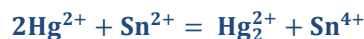


$$E_{2,0} = E_2^\circ + \frac{0,06}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]_0}{[\text{Sn}^{2+}]_0}$$

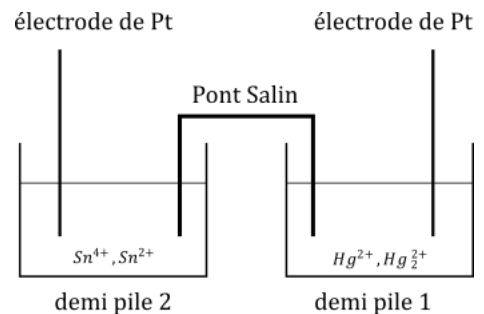
A.N. : $E_{2,0} = 0,15 + 0,03 \log 10^{-1} = \mathbf{0,12 \text{ V}} = E_{2,0}$

$E_{1,0} > E_{2,0}$: la demi pile au mercure constitue la borne positive de la pile, lieu d'arrivée des électrons, donc de la réduction : il s'agit de la **cathode**. La demi-pile au sélénium constitue sa borne négative, lieu de départ des électrons, donc de l'oxydation : il s'agit de l'**anode**.

En fonctionnement, la réaction de la pile est



Pile usée quand $E_{1,\text{éq}} = E_{2,\text{éq}}$



8. ♥♥ On étudie le dosage des ions hypochlorite ClO^- à la concentration C_s dans une solution (S) par iodométrie.

Données : $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$; $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$; $E^\circ(\text{ClO}^-/\text{Cl}^-) = 1,70 \text{ V}$

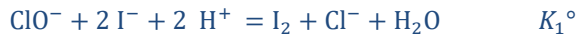
Etape (1) : Prélever un volume $V_s = 20,0 \text{ mL}$ de solution (S) et y ajouter $V_l = 20 \text{ mL}$ d'une solution d'iodure de potassium (K^+, I^-) à $C_l = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en milieu acide, les ions iodure étant en excès.

Etape (2) : Doser ce mélange par du thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ à $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$; le volume équivalent est $V_e = 13,0 \text{ mL}$.

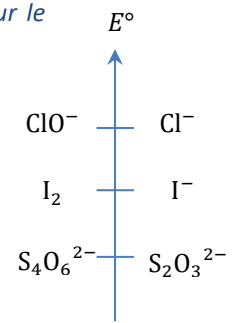
Ecrire les équations des réactions mises en jeu au cours des étapes (1) et (2) et déterminer la concentration C_s en ions hypochlorite de la solution (S).

1. **Etape 1 :** mélange d'ions ClO^- , Cl^- et I^- .

réaction thermodynamiquement la plus favorisée : meilleur oxydant (de potentiel E° le plus élevé) sur le meilleur réducteur (de potentiel E° le plus faible), soit ici, après avoir équilibré la réaction redox :



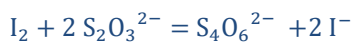
ΔE° élevée, on a donc $K_1^\circ \gg 1$: la réaction est quasi-totale ; les ions iodure I^- étant en excès, les ions ClO^- sont quasi totalement consommés.



en moles		ClO^-	+	2I^-	+	2H^+	=	I_2		+	Cl^-	+	H_2O
E.I.		$C_S V_S$		$C_I V_I$		0		0			x		
E.F.		$C_S V_S - \xi_F = 0$		$C_I V_I - 2\xi_F$		$\xi_F = C_S V_S$		$x + \xi_F = x + C_S V_S$					
				$= C_I V_I - 2C_S V_S$									

Il y a donc formation de $\xi_F = C_S V_S$ moles de I_2 (voir bilan ci-dessus).

Etape 2 : Dosage du mélange obtenu, soit I^- , I_2 et Cl^- par le thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Cf. échelle des potentiels E° : la réaction ayant lieu est celle du meilleur oxydant sur le meilleur réducteur, soit ici :



en moles		I_2	+	$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	=	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	+	2I^-
E.I.		$C_S V_S$		CV		0		$C_I V_I - 2C_S V_S$
E.F. pour $V = V_e$		$C_S V_S - \xi_e = 0$		$CV_e - 2\xi_e = 0$		ξ_e		$C_I V_I - 2C_S V_S + 2\xi_e$

relation à l'équivalence en tenant compte de la stœchiométrie de la réaction de dosage :

$$\xi_e = C_S V_S = \frac{1}{2} CV_e$$