



Généralisation de l'oxydoréduction – Dosage rédox

Exercice n°1 :

Ecrire les demi-équations électroniques des couples redox suivants :

ClO^-/Cl_2 ; $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$; $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$; $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$; Br_2/Br^- ; $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$

Exercice n°2 :

On dose 20 mL d'une solution de diiode par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration molaire C_{Red} égale à $0,014 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est atteinte pour un volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ égal à 12,4 mL.

1. Ecrire l'équation chimique de dosage.

2. Déterminer :

a) la concentration molaire de la solution de diiode;

b) la masse de diiode dissoute par litre de solution.

Donnée : La masse molaire de I_2 est égale à 254 g.mol^{-1} .

Exercice n°3 :

On dissout une masse m de sel de Mohr de formule $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans assez d'eau pour obtenir 500 mL d'une solution (S). On dose un volume de 10 mL de la solution (S) par une solution de permanganate de potassium KMnO_4 de concentration molaire $C_{\text{Ox}} = 0,012 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est obtenue pour un volume $V_{\text{Ox}} = 12,5 \text{ mL}$ de la solution titrante.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage mettant en jeu les deux couples redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

2. Calculer la concentration C_{Red} de la solution (S).

3. En déduire la masse m .

Exercice n°4 :

Le fioul est un carburant utilisé pour le chauffage domestique et dans les centrales thermiques pour la production de l'électricité etc. La teneur massique maximale légale en soufre dans le fioul est de 0,3%. Pour déterminer la teneur en soufre d'un fioul, on brûle complètement 100 g de fioul et on fait barboter les gaz de combustion, uniquement constitués de dioxyde de carbone CO_2 , de dioxyde de soufre SO_2 et de vapeur d'eau, dans 500,0 mL d'eau. On obtient une solution (S) dans laquelle tout le dioxyde de soufre formé est supposé dissous.

On prélève un volume $V_{\text{Red}} = 10,0 \text{ mL}$ de la solution (S) que l'on dose avec une solution de permanganate de potassium de concentration $C_{\text{Ox}} = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$.

On admet que seul le dioxyde de soufre est alors dosé. L'équivalence est obtenue pour un volume versé de la solution de permanganate de potassium égal à $V_{\text{OxE}} = 12,5 \text{ mL}$

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage sachant que les couples redox mis en jeu sont $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$. Préciser le rôle joué par le dioxyde de soufre.

2. Déterminer la concentration C_{Red} du dioxyde de soufre dans la solution (S).

3. Calculer la quantité de dioxyde de soufre dissoute dans la solution (S).

4. En déduire le pourcentage massique en soufre du fioul. Ce fioul est-il conforme à la législation?



Exercice n°5 :

On dose un volume $V_{\text{Red}} = 20 \text{ mL}$ d'eau oxygénée par une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration $C_{\text{Ox}} = 0,104 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence a lieu pour un volume de la solution titrante $V_{\text{Ox.E}} = 18,4 \text{ mL}$.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage sachant qu'elle met en jeu les couples redox $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.
2. Calculer la concentration C_{Red} de la solution d'eau oxygénée.

Exercice n°6 :

On fait réagir 40 mL d'une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 avec du fer en poudre en excès. On filtre le mélange et on obtient une solution (S) de couleur verdâtre.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction qui a lieu.
2. On dose un volume $V_{\text{Red}} = 20 \text{ mL}$ de la solution (S) par une solution de permanganate de potassium de concentration $C_{\text{Ox}} = 0,015 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est atteinte pour un volume $V_{\text{Ox.E}} = 17,6 \text{ mL}$.
 - a) Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage sachant qu'elle met en jeu les couples $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.
 - b) Calculer la concentration C_{Red} de la solution (S).
 - c) En déduire la masse de fer attaqué par la solution d'acide sulfurique et le volume de dihydrogène dégagé.

Donnée : masse molaire atomique du Fer $\text{Fe} = 56 \text{ g. mol}^{-1}$.

Exercice n°7 :

Pour doser la vitamine C (composé organique connu sous le nom d'acide ascorbique de formule $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) contenue dans le jus de citron on ajoute d'abord un excès d'une solution aqueuse de diiode I_2 et on dose ensuite le diiode restant par une solution de thiosulfate de sodium.

A un volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ d'un jus de citron, on ajoute un volume $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution de diiode de concentration $C_2 = 0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ et quelques gouttes d'empois d'amidon. L'excès du diiode est dosé par une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour décolorer la solution il faut verser un volume $V_E = 5,0 \text{ mL}$ de la solution de thiosulfate de sodium.

1. Ecrire l'équation chimique de la réaction entre le diiode et la vitamine C sachant qu'elle met en jeu les deux couples redox $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 / \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ et I_2 / I^- .
2. Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage sachant qu'elle met en jeu les couples redox I_2 / I^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.
3. Déterminer la quantité de diiode restant après oxydation totale de la vitamine C.
4. En déduire la quantité de diiode qui a réagi avec la vitamine C.
5. Calculer la concentration en vitamine C du jus de citron analysé.

Exercice n°8 :

Le dosage des ions hypochlorite ClO^- d'une eau de javel peut se faire par iodométrie.

Dans une fiole jaugée de 100 mL on dilue 10 fois une solution commerciale d'eau de javel. On introduit ensuite dans un erlemeyer 10 mL de la solution diluée et on y ajoute 20 mL d'une solution d'iodure de potassium de concentration $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 1 mol.L^{-1} . On dose le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_2 = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.



1. Ecrire l'équation chimique de la réaction de formation du diiode sachant que les couples rédox mis en jeu sont $\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$ et I_2 / I^- .
2. Le volume de la solution de thiosulfate $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nécessaire pour atteindre l'équivalence est égal à 21 mL. Déterminer la concentration en ion hypochlorite ClO^- de cette eau de javel.

Exercice n°9 :

Pour vérifier le degré alcoolique porté par une bouteille de cidre, on dose l'éthanol (alcool de formule $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) qu'il contient. On utilise une solution oxydante de dichromate de potassium (2K^+ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) légèrement acidifiée de concentration $\text{C}_o = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

On dose $V_r = 10,0 \text{ mL}$ de cidre de concentration C_r en éthanol. Il faut verser $V_o(\text{eq}) = 9,6 \text{ mL}$ de la solution oxydante de dichromate de potassium afin d'obtenir l'équivalence du dosage.

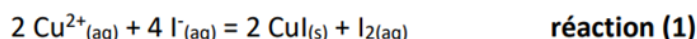
- 1) Ecrire l'équation de la réaction support du dosage sachant que les 2 couples intervenants sont $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ et $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 / \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
- 2) Déterminer la concentration molaire C_r de l'éthanol dans le cidre
- 3) Calculer la masse d'éthanol présente dans **100 mL** de cidre. $M_{\text{éthanol}} = 46 \text{ g.mol}^{-1}$
- 4) *Le degré alcoolique d'un cidre est le volume d'éthanol dans 100 mL de cidre :*
 - un cidre est "doux" lorsque son degré est inférieur à 3
 - un cidre est "brut" lorsque son degré est compris entre 3 et 4,5

Quelle doit être l'indication portée sur l'étiquette? Justifier. $\rho_{\text{éthanol}} = 0,79 \text{ g.mL}^{-1}$

Exercice n°10 :

Le but de l'exercice est d'illustrer le dosage de solutions parfois utilisées en hydrométallurgie et contenant des ions cuivre (II) : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$. On dispose d'une solution S_1 contenant des ions $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$.

- On prélève un volume $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de la solution S_1 que l'on place dans un erlenmeyer, on ajoute une solution d'iodure de potassium ($\text{K}^+_{(\text{aq})}; \text{I}^-_{(\text{aq})}$). La transformation chimique mise en jeu est modélisée par :



- On dose ensuite le diiode formé $\text{I}_{2(\text{aq})}$ par une solution de thiosulfate de sodium ($2 \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$) : l'erlenmeyer est placé sous une burette contenant la solution de thiosulfate de sodium telle que $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}] = 0,40 \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est repérée grâce à la décoloration d'empois d'amidon ajouté. Le volume de solution de thiosulfate de sodium ajouté est alors $V_E = 12,4 \text{ mL}$.

1) Quelques questions sur cette méthode de dosage

1.1. Dans la réaction (1), il est nécessaire que l'ion iodure $\text{I}^-_{(\text{aq})}$ soit en excès par rapport aux ions cuivre $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$. Justifier cette nécessité. *On considérera que cette condition est vérifiée par la suite.*

1.2. Etablir la réaction du dosage, nommée **réaction (2)**, sachant que les couples qui interviennent sont $\text{I}_{2(\text{aq})} / \text{I}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$

1.3. La méthode proposée constitue-t-elle un dosage direct ou indirect des ions $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$? Justifier votre réponse.

2) Exploitation du dosage.

2.1. D'après la réaction (2), quelle relation lie les quantités de diiode n_{I_2} et d'ions thiosulfate $n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ ayant réagi à l'équivalence? Déterminer la valeur de la quantité de diiode dosée.

2.2. En utilisant l'équation de la réaction (1), déterminer la quantité d'ions cuivre présente dans la solution S_1

2.3. En déduire la concentration $[\text{Cu}^{2+}]$ de la solution S_1 en ion cuivre (II).



Exercice n°11 :

La toxicité des nitrates provient essentiellement de leur transformation en nitrites dans l'organisme. La principale source de pollution de l'eau par les nitrates est l'utilisation massive d'engrais. L'exercice suivant se propose d'étudier un protocole permettant de déterminer la teneur en ions nitrate NO_3^- d'un engrais de jardin.

Principe du titrage :

Etape 1 : Un excès connu d'ions Fe^{2+} réagit avec les ions nitrate contenus dans une solution préparée à partir d'un engrais liquide.

Etape 2 : Les ions Fe^{2+} qui n'ont pas réagi sont titrés par une solution de dichromate de potassium.

Protocole expérimental :

Etape 1 : On introduit dans un ballon bicol de 500 mL, muni d'un réfrigérant à eau disposé verticalement, 1,00 g d'engrais liquide, 115 mL d'eau distillée, 45,0 mL d'une solution acidifiée de sel de Mohr contenant des ions Fe^{2+} à la concentration molaire $c_1 = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$ et 40,0 mL d'acide sulfurique concentré. L'ensemble est porté à ébullition pendant 5 minutes.

Etape 2 : Après refroidissement, le milieu réactionnel est transvasé en totalité dans un bécher de 500 mL. Une solution de dichromate de potassium de concentration molaire $c_2 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ permet d'effectuer le titrage des ions Fe^{2+} restants.

Données : $M(\text{N}) = 14,0 \text{ g.mol}^{-1}$ $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Sel de Mohr : $\text{FeSO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$: masse molaire $M = 392,1 \text{ g.mol}^{-1}$.

- 1) Quelle masse m faut-il peser pour préparer $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution de sel de Mohr de concentration molaire $C_1 = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$?
- 2) Quelle est la quantité de matière en ions Fe^{2+} , notée n_1 , présente dans un prélèvement de volume $V_1 = 45,0 \text{ mL}$ d'une solution de sel de Mohr contenant des ions Fe^{2+} à la concentration molaire $C_1 = 0,200 \text{ mol.L}^{-1}$?
- 3) Quel est le nom du montage utilisé dans le protocole expérimental ?
- 4) Sachant que les couples oxydant/réducteur mis en jeu sont : $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}/\text{NO}_{(\text{g})}$, en déduire l'équation de la réaction entre les ions nitrate, issus de l'engrais liquide, et les ions Fe^{2+} , contenus dans la solution de sel de Mohr (étape 1)
- 5) Sachant que les couples oxydant/réducteur mis en jeu sont : $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}/\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$ en déduire l'équation de la réaction entre les ions Fe^{2+} (restant après la réaction (1)) et les ions dichromate lors du dosage de l'étape (2)
- 6) Le volume de la solution de dichromate de potassium versée à l'équivalence est : $V_{\text{éq}} = 10 \text{ mL}$.
- À partir de l'équation de la réaction (2), déterminer la quantité de matière n_2 en ions Fe^{2+} dosée par les ions dichromate
- 7) Vérifier que la quantité de matière n_3 en ions Fe^{2+} qui a réagi avec les ions nitrate est $3,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.
- 8) À partir de l'équation de la réaction (1), déterminer la quantité de matière d'ions nitrate présente dans 1,00 g d'engrais liquide
- 9) En déduire la masse d'ions nitrate m_{nitrate} présente dans 1,00 g d'engrais liquide puis trouver le pourcentage massique en ions nitrate p_{nitrate} dans l'engrais liquide.

Le pourcentage massique est défini par : $p_{\text{nitrate}} = \frac{m_{\text{nitrate}}}{m_{\text{engrais}}} \times 100$