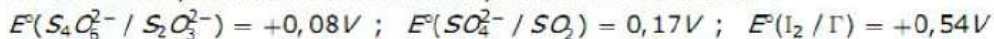


Dosage rédox – 1S1

Exercice n°1:

On donne les potentiels normaux d'oxydoréduction suivants :



On effectue un dosage en retour d'une solution aqueuse de dioxyde de soufre. Dans un volume $V_r = 10\text{mL}$ d'une solution S de dioxyde de soufre acidifiée de concentration molaire C_r , on ajoute un volume $V_0 = 20\text{mL}$ d'une solution S₀ de diiode, de concentration molaire $C_0 = 0,004\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le volume du diiode étant en excès, on obtient une solution de couleur brune.

On dose ensuite l'excès de diiode par une solution de thiosulfate de sodium de formule $(2Na^+ + S_2O_3^{2-})$ à la concentration $C_r' = 0,01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le point d'équivalence est atteint pour un volume $V_r' = 6\text{mL}$ de la solution de thiosulfate de sodium.

1. À partir des demi-équations électroniques d'oxydoréduction, écrire :
 - 1.1. L'équation-bilan de la réaction entre le diiode et le dioxyde de soufre. 1,25 pt
 - 1.2. L'équation-bilan de la réaction du diiode avec les ions thiosulfate. 1,25 pt
2. Quelle est la quantité de matière n_0 de diiode contenue dans le volume V_0 ? 0,5 pt
3. Déterminer la quantité de matière n_1 de diiode réduit par les ions thiosulfate. 1 pt
4. Exprimer la quantité de matière n_2 de diiode réduit par le dioxyde de soufre en fonction de n_0 et n_1 . Calculer n_2 . 1 pt
5. En déduire la quantité de matière de dioxyde de soufre contenu dans le volume V_r de la solution S. 0,5 pt
6. Calculer la concentration C_r de la solution aqueuse de dioxyde de soufre. 0,5 pt

Exercice n°2:

1. Dans une solution de sulfate de fer II acidifiée, on verse lentement une solution de permanganate de potassium.
 - a) Qu'observe-t-on ? (0,5 pt)
 - b) Ecrire les demi-équations redox et l'équation-bilan de la réaction. (0,75 pt)
 On donne MnO_4^- / Mn^{2+} , $E_1^{\circ} = 1,52V$ et Fe^{3+} / Fe^{2+} , $E_2^{\circ} = 0,77V$
2. Pour acidifier le milieu réactionnel, lequel des trois acides suivants convient-il ? : l'acide nitrique, l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique ? Justifier. (0,75 pt)
 On donne les potentiels redox des couples dans lesquels interviennent les anions de ces acides.
 NO_3^- / NO , $E_3^{\circ} = 0,96V$; Cl_2 / Cl^- , $E_4^{\circ} = 1,36V$; SO_4^{2-} / SO_2 , $E_5^{\circ} = 0,17V$ et
 $S_2O_8^{2-} / SO_4^{2-}$, $E_6^{\circ} = 2,01V$
3. Le sulfate de fer II utilisé est un sel hydraté de formule $(FeSO_4 \cdot nH_2O)$. On se propose de déterminer son indice d'hydratation n en réalisant l'expérience suivante :
 Dans $V_1 = 20\text{cm}^3$ d'une solution aqueuse de sulfate de fer II contenant 27,8 g de sel par litre, on verse lentement une solution aqueuse de permanganate de potassium contenant 15,8 g du produit par litre. Le permanganate de potassium contenant 15,8 g du produit par litre. La décoloration du permanganate cesse lorsque l'on ajoute un volume $V_2 = 4\text{cm}^3$.
 - a) Calculer la concentration molaire volumique C_2 de la solution de permanganate de potassium. (0,5 pt)
 - b) Calculer la concentration molaire volumique C_1 de la solution de sulfate de fer II hydraté. (1 pt)
 - c) En déduire l'indice d'hydratation n . (1 pt)
 On donne les masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
 $M_K = 39$; $M_{Mn} = 55$; $M_S = 32$; $M_{Fe} = 56$; $M_O = 16$; $M_H = 1$.

Exercice n°3:

Afin de doser une solution de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$, on fabrique une solution titrée de sulfate de fer II $FeSO_4$ à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$

1-Ecrire les demi équations des couples $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$ et Fe^{3+} / Fe^{2+} . Que peut-on dire de cette réaction

2-Il n'est pas possible de procéder à un dosage simple, car les ions $Cr_2O_7^{2-}$ sont jaune-orangé, Cr^{3+} verts et Fe^{3+} rouille. On ne verrait aucun changement de couleur à l'équivalence.

On procède alors de la façon suivante :

- Dans 50mL de la solution titrée de sulfate de fer (II), on verse 10mL de la solution de dichromate de potassium. On admettra que les ions Fe^{2+} sont en excès par rapport aux ions $Cr_2O_7^{2-}$. On admettra que les ions Fe^{2+} sont en excès par rapport aux ions $Cr_2O_7^{2-}$.

- Il suffit alors de doser les ions Fe^{2+} restant par le permanganate de potassium $KMnO_4$. Pour cela, on utilise une solution à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de permanganate de potassium $KMnO_4$. La teinte violette persiste pour un volume versé de cette solution de $12,0 \text{ cm}^3$.

2.1-Calculer la quantité de matière d'ions permanganate MnO_4^- versés à l'équivalence.

2.2-Calculer la quantité de matière d'ions Fe^{2+} oxydés par les ions MnO_4^- .

2.3-Calculer la quantité de matière d'ions Fe^{2+} contenus dans les 50 ml du prélèvement initial.

2.4-Quelle est la quantité de matière d'ions Fe^{2+} oxydés par les ions $Cr_2O_7^{2-}$?

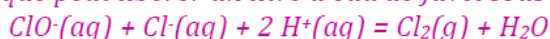
2.5-Quelle est la quantité de matière d'ions $Cr_2O_7^{2-}$ qui ont réagi ? En déduire la concentration, en mol.L^{-1} , de la solution de dichromate de potassium étudiée.

Exercice n°4:

L'eau de Javel est un désinfectant énergique constitué d'un mélange équimolaire d'ions chlorure Cl^- et hypochlorite ClO^- .

On désire vérifier l'indication portée sur une bouteille d'eau de Javel : 12°chl (12 degrés chlorométriques).

Le degré chlorométrique est égal au volume (exprimé en litre et mesuré à 0°C sous 1,013 bar) de dichlore Cl_2 que peut libérer un litre d'eau de Javel sous l'action d'un acide selon l'équation :



Une mesure directe du volume de dichlore ainsi libérée est délicate. On utilise donc un dosage en deux étapes.

On fait agir un excès d'iodure de potassium, $K^+ + I^-$, sur une prise d'essai d'eau de Javel : le diiode ainsi formé est dosé par une solution de thiosulfate de potassium de concentration connue.

L'eau de Javel étant concentrée, on doit la diluer 10 fois.

1. On introduit, dans un erlenmeyer, dans l'ordre donné ci - après, $V_0 = 10 \text{ mL}$ de solution d'eau de Javel diluée, 20 mL de solution d'iodure de potassium à 100 g.L^{-1} et 15 gouttes d'acide acétique pur. Ecrire l'équation de la réaction entre les ions hypochlorite et iodure, sachant que les ions hypochlorite sont réduits en ions chlorure. Le taux d'avancement final de la réaction est égal à 1.

2. On dose le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium, $2Na^+ + S_2O_3^{2-}$, à la concentration $C' = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume versé à l'équivalence vaut $V_{E'} = 10,6 \text{ mL}$.

2.a) Ecrire l'équation de la réaction entre le diiode et les ions thiosulfate sachant qu'il se forme des ions iodure et tétrathionate $S_4O_6^{2-}$.

2.b) Comment évolue la teinte de la solution contenue dans l'erlenmeyer au cours du dosage ?

Comment a-t-on repéré l'équivalence ? Comment peut-on améliorer la précision de ce repérage ?

2.c) A-t-on réalisé un dosage direct ou indirect des ions hypochlorite ?

2.d) Déterminer la concentration des ions hypochlorite dans la solution diluée, puis dans la solution commerciale d'eau de Javel.

2.e) Ce résultat est-il en accord avec l'indication portée par l'étiquette de ce produit ?

Donnée : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.