

**EX1/**

La teneur maximale en dioxyde de soufre d'un vin est imposée par une réglementation européenne :

« La concentration massique en dioxyde de soufre ne doit pas dépasser  $210 \text{ mg.L}^{-1}$  dans un vin blanc »

Un laboratoire départemental d'analyse doit déterminer la concentration de dioxyde de soufre  $\text{SO}_{2(\text{aq})}$  dans un vin blanc. Un technicien dose ce dernier à l'aide d'une solution aqueuse de diiode aqueux  $\text{I}_{2(\text{aq})}$ .

Pour cela, il introduit dans un erlenmeyer, un volume  $V_1 = (20,00 \pm 0,05) \text{ mL}$  de vin blanc limpide très peu coloré en vert pâle, et 1 mL d'empois d'amidon également incolore.

La solution titrante, de concentration en diiode  $C_2 = (1,00 \pm 0,01) \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  est ensuite ajoutée jusqu'à l'équivalence repérée par le changement de couleur du milieu réactionnel.

L'équivalence est obtenue après avoir versé un volume  $V_{2(\text{eq})} = (6,28 \pm 0,05) \text{ mL}$  de solution de diiode.

**1)** Ecrire l'équation de la réaction support du dosage sachant que les 2 couples intervenants sont  $\text{I}_2/\text{I}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$

**2)** En présence d'empois d'amidon, le diiode donne à une solution aqueuse une teinte violet foncé. Les ions iodure  $\text{I}^-$ , les ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  et le dioxyde de soufre en solution sont incolores.

- Préciser, en justifiant, le changement de couleur qui permet de repérer l'équivalence.

**3)** Déterminer la concentration molaire  $C_1$  en dioxyde de soufre de ce vin et en déduire sa concentration massique  $C_m$  en dioxyde de soufre ;  $M(\text{SO}_2) = 64,1 \text{ g.mol}^{-1}$

**4)** Exprimer les valeurs de  $C_1$  et de  $C_m$  avec leurs incertitudes sachant :

$$\left(\frac{UC_1}{C_1}\right)^2 = \left(\frac{UV_{2(\text{eq})}}{V_{2(\text{eq})}}\right)^2 + \left(\frac{UC_2}{C_2}\right)^2 + \left(\frac{UV_1}{V_1}\right)^2 \text{ et } UC_m = M \times UC_1$$

Le vin est-il conforme à la réglementation européenne ? Justifier.

**EX2/ Produit anti-chlorose**

La chlorose des végétaux est une décoloration plus ou moins prononcée des feuilles, due à un manque de chlorophylle. Le manque de chlorophylle peut provenir d'une insuffisance en magnésium, en fer, en azote, en manganèse ou en zinc, éléments chimiques indispensables à la synthèse de la chlorophylle.

Dans le commerce, on trouve des solutions dites « anti-chlorose » riches en ions fer (II) qu'il convient de pulvériser directement sur les plantes et les sols.

On désire déterminer la teneur en fer d'un produit « anti-chlorose »

Protocole du dosage

- Diluer 30 fois une solution « anti-chlorose » S contenant les ions  $\text{Fe}^{2+}$  de concentration molaire volumique  $C_1$  à déterminer. La solution ainsi obtenue est appelée S' ;
- Introduire dans un erlenmeyer un volume  $V_1 = 20,0$  mL de solution S' et de l'acide sulfurique ;
- Réaliser le titrage à l'aide d'une solution titrante de permanganate de potassium de concentration  $C_2 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  en ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$ .

**1)** Ecrire l'équation de la réaction support du dosage sachant que les 2 couples intervenants sont  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

**2)** Lors du titrage réalisé, l'équivalence est obtenue pour un volume versé  $V_2(\text{eq}) = 9,5$  mL de la solution de permanganate de potassium. Comment cette équivalence est-elle repérée ?

*On admet que toutes les espèces chimiques mises en jeu au cours de ce titrage sont incolores ou peu colorées, à l'exception des ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$  qui donnent au liquide une couleur violette.*

**3)** Déterminer la concentration des ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans la solution anti-chlorose S' puis dans la solution S

**4)** Déterminer la concentration massique des ions fer dans la solution S ;  $M(\text{Fe}^{2+}) = 56 \text{ g.mol}^{-1}$

**EX3/ Degré alcoolique du cidre**

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 ( $2 \text{ K}^+$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) légèrement acidifiée de concentration  $C_0 = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

On dose  $V_r = 10,0$  mL de cidre de concentration  $C_r$  en éthanol. Il faut verser  $V_0(\text{eq}) = 9,6$  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  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

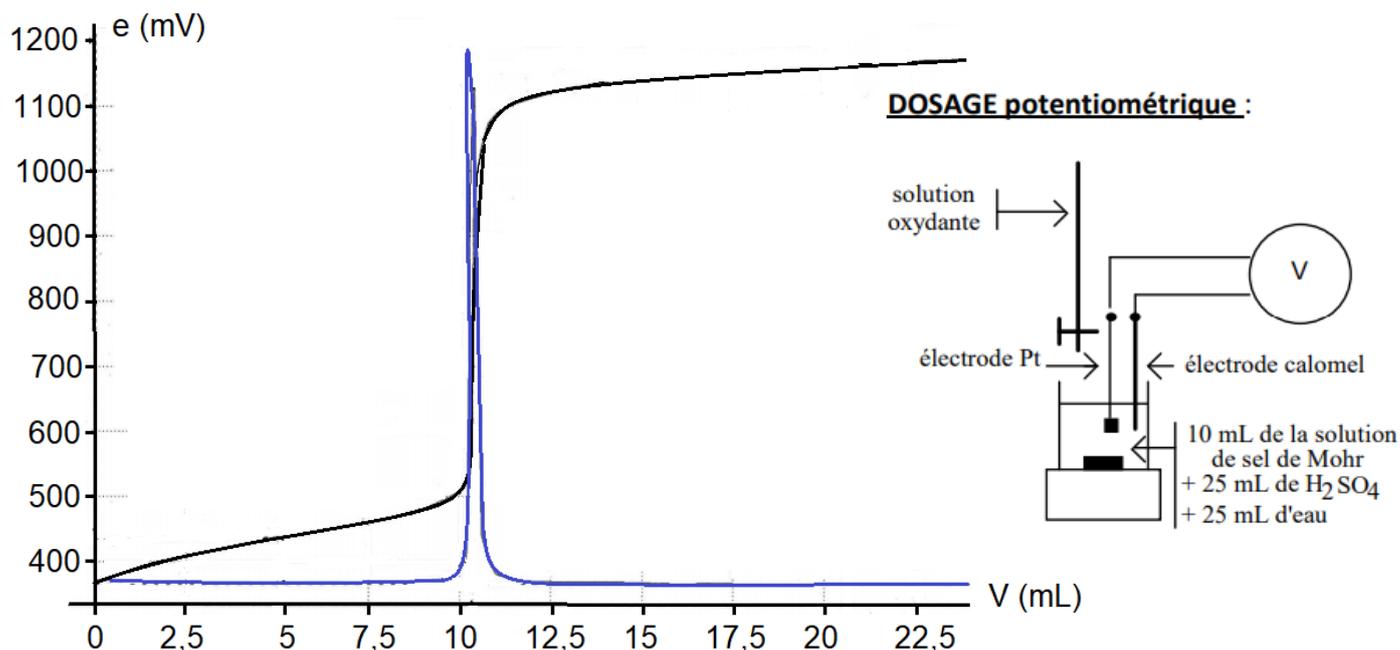
**2)** Déterminer la concentration molaire  $C_r$  de l'éthanol dans le cidre

**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.  $\rho_{\text{éthanol}} = 0,79 \text{ g.mL}^{-1}$

**EX4/ Dosage potentiométrique d'une solution d'ions fer 2**

Dans cet exercice, on réalise le dosage d'une solution de sel de Mohr (contenant les ions  $Fe^{2+}$ ) par une solution de permanganate de potassium ( $MnO_4^-$ ,  $K^+$ ) de concentration  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

La réaction de dosage est une réaction d'oxydoréduction suivie par potentiométrie à l'aide de 2 électrodes : Une électrode de mesure en platine et une électrode de référence au calomel ( $E_0 = 0,244 \text{ V}$ )

On relève la différence de potentiel aux bornes des 2 électrodes ( $e = E_{pt} - E_{calomel}$ ) en fonction du volume de solution de permanganate versée. On obtient la courbe ci-dessus.

Données :  $E_0(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51 \text{ V}$  ;  $E_0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77 \text{ V}$

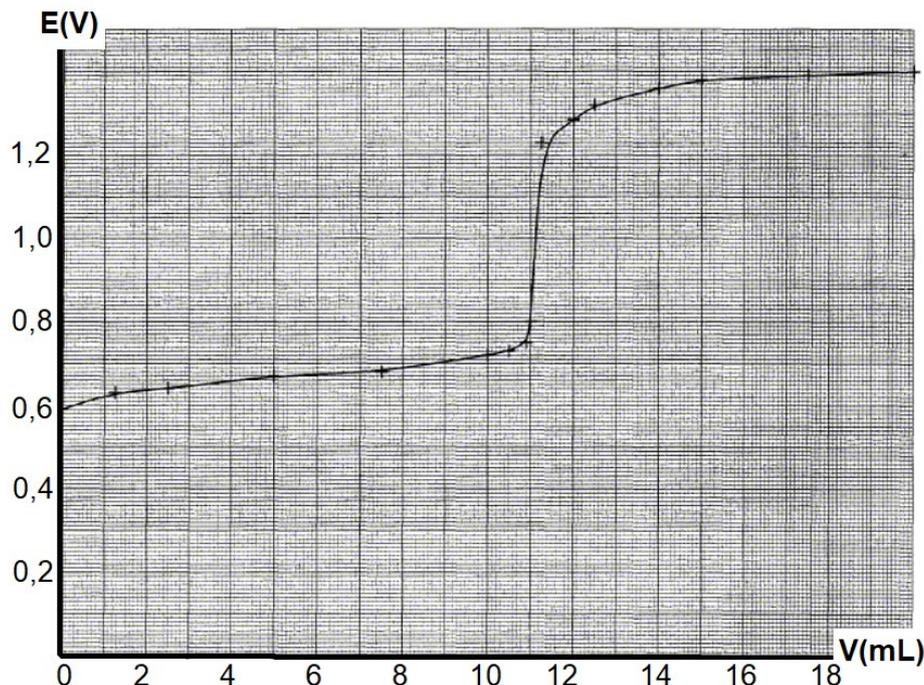
**1)**

**1.1.** Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction entre les ions  $Fe^{2+}$  contenus dans la solution de sel de Mohr et les ions permanganate  $MnO_4^-$

**1.2.** Montrer que cette réaction peut bien servir de réaction support d'un dosage

**2)** Déterminer  $V_{eq}$ , le volume versé de la solution de permanganate de potassium à l'équivalence, puis en déduire la concentration des ions  $Fe^{2+}$  dans la solution de sel de Mohr

**3)** Déterminer les potentiels de la solution à la demi-équivalence et à la double équivalence ; retrouve-t-on les valeurs des potentiels standards des couples ? Comment peut-on expliquer les écarts observés ?

**EX5/ Dosage potentiométrique d'une solution d'ions fer 2**

Le sulfate de fer ( $\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ) constitue le principe actif de nombreuses solutions destinées à combattre la chlorose ferrique des végétaux. Il est utilisé pour revitaliser les gazons. L'étiquette d'une solution commerciale indique qu'elle contient 6,0 % en masse d'élément fer soit une concentration molaire égale à 1,09 mol/L.

**1)** Afin de vérifier l'indication portée par l'étiquette, on procède au titrage de la solution commerciale S. Cette solution étant trop concentrée pour être titrée directement, il est nécessaire de la diluer. Indiquer le matériel nécessaire pour réaliser avec précision un volume de 100,0 mL de solution S' dix fois moins concentrée que la solution commerciale.

**2)** On souhaite déterminer la concentration  $C_1$  en ion fer (II)  $\text{Fe}^{2+}$  de la solution S' par titrage potentiométrique. Pour cela, on prélève un volume  $V_1 = 10,0$  mL de la solution S' dans laquelle on plonge une électrode de mesure et une électrode de référence. La solution titrante utilisée est une solution acidifiée de sulfate de cérium IV ( $\text{Ce}^{4+}; 2\text{SO}_4^{2-}$ ) de concentration  $C_2 = 0,100$  mol/L. On note  $V_2$  le volume de solution titrante versée et E le potentiel de l'électrode de mesure.

**2.1.** Ecrire l'équation de la réaction de titrage, sachant que les couples sont  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

**2.2.** Donner la définition de l'équivalence du titrage.

**2.3.** A l'aide de la courbe ci-dessous, déterminer le volume équivalent  $V_E$ .

**2.4.** Calculer la concentration molaire  $C_1$  de la solution S' en ions  $\text{Fe}^{2+}$ .

**2.5.** En déduire la concentration molaire C de la solution S en ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Comparer avec l'indication donnée par l'étiquette à l'aide d'un calcul d'écart relatif.

**2.6.** La courbe permet-elle de déterminer les potentiels standards des couples  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ? Si oui, les déterminer

**2.7.** Interpréter l'allure de la courbe