



## Les dosages d'oxydoréduction

### Exercices

#### Exercice 1 : Teneur en dioxyde de soufre dans un vin blanc

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  $1 \text{ mL}$  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.

#### Exercice 2 : 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  $V_1 = 20,0 \text{ mL}$  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  $V_2(\text{eq}) = 9,5 \text{ mL}$  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 ;  $M(\text{Fe}^{2+}) = 56 \text{ g.mol}^{-1}$

### Exercice 3 : 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  $V_r = 10,0 \text{ mL}$  de cidre de concentration  $C_r$  en éthanol. Il faut verser  $V_0(\text{eq}) = 9,6 \text{ mL}$  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.  $\rho_{\text{éthanol}} = 0,79 \text{ g.mL}^{-1}$

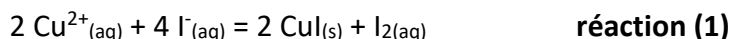
<b>Exercice 4 : Dosage des ions cuivre</b>
--

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  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ .

**1<sup>ère</sup> partie : Une première méthode de dosage**

Cette méthode met en jeu deux réactions successives :

- On prélève un volume  $V_1 = 20,0$  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 diode 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  $V_E = 12,4$  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  $n_{\text{I}_2}$  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).

**2<sup>ème</sup> partie : Une deuxième méthode de dosage**

On veut maintenant réaliser le dosage spectrophotométrique de la solution  $S_1$ .

Pour cela, on prépare un ensemble de solutions de sulfate de cuivre ( $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ ) à partir d'une solution mère  $S_m$  de concentration  $c_m = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ . La teinte bleue de ces solutions est due à la présence des ions  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ .

Solution	$S_m$	$S_{d1}$	$S_{d2}$	$S_{d3}$	$S_{d4}$	$S_{d5}$
$[\text{Cu}^{2+}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	0,500	0,250	0,200	0,100	0,050	0,010

**1) Préparation d'une solution diluée :** décrire soigneusement la préparation de 50 mL de la solution  $S_{d2}$  à partir de la solution mère  $S_m$  sachant que l'on dispose de la verrerie suivante :

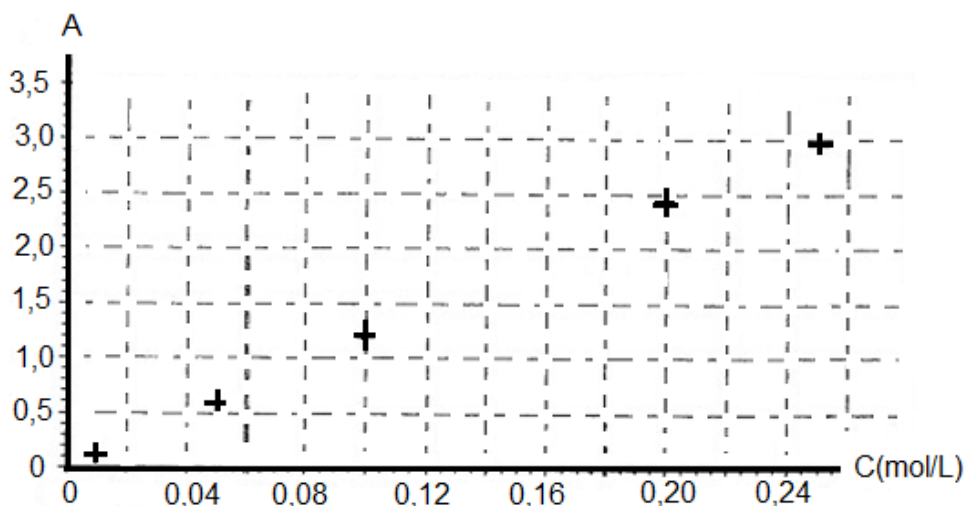
fioles jaugées de 25 mL, 50 mL, 100 mL

pipettes jaugées de 10 mL, 20 mL, 25 mL

béchers de 50 mL et de 100 mL  
éprouvettes  
graduées de 20 mL et 50 mL

**2) Mesure de l'absorbance de chacune des solutions avec un spectrophotomètre.**

L'opérateur introduit de l'eau distillée dans une cuve qu'il place dans le spectrophotomètre, il règle alors l'absorbance sur la valeur "zéro".



Il mesure ensuite l'absorbance

des solutions préparées. Les points expérimentaux sont présentés sur le graphique ci-contre. La loi de Beer-Lambert  $A = k \cdot [Cu^{2+}_{(aq)}]$  est-elle vérifiée ?

**3) Détermination de la concentration de la solution S<sub>1</sub>.**

On prélève 25,0 mL de cette solution que l'on introduit dans une fiole jaugée de 50 mL dont on complète le niveau avec de l'eau distillée. Après homogénéisation l'absorbance de cette solution S<sub>2</sub> est mesurée : on trouve  $A = 1,5$ .

- Déterminer graphiquement la concentration en ions  $Cu^{2+}_{(aq)}$  de la solution S<sub>2</sub>. En déduire celle de la solution S<sub>1</sub>.

**4) La méthode employée constitue-t-elle un dosage par titrage ou un dosage par étalonnage ? Justifier.**

**3<sup>ème</sup> partie : Validité des dosages**

**1) En réalité, la solution S<sub>1</sub> a été préparée par dissolution de sulfate de cuivre pentahydraté solide ( $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ ) de masse molaire  $M = 249,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .**

Une masse  $m = 15,6 \text{ g}$  de ce produit est utilisée pour préparer un volume  $V = 250 \text{ mL}$  de solution.

- Déterminer la concentration en ions  $Cu^{2+}_{(aq)}$  de cette solution.

**2) Conclure sur la validité des dosages effectués précédemment. Justifier votre réponse.**

**Exercice 5 : Dosage d'une eau de Javel**

On désire déterminer la concentration en ions hypochlorite  $ClO^-_{(aq)}$  dans une eau de Javel.

**1) Principe de la manipulation**

- 1<sup>ère</sup> étape : réaction des ions  $ClO^-$  avec les ions iodure

On ajoute un excès d'ions iodure à un volume connu de solution d'eau de Javel.

Les ions hypochlorite  $ClO^-_{(aq)}$  oxydent en milieu acide les ions iodure  $I^-_{(aq)}$ .

- 2<sup>nde</sup> étape : Le diode formé est ensuite titré par une solution de thiosulfate de sodium ( $2Na^+$ ,  $S_2O_3^{2-}$ )

**1.1.** Ecrire l'équation de la réaction de l'étape 1, sachant que les couples sont  $I_2/I^-$  et  $ClO^-/Cl^-$ .

On appellera « **réaction (1)** » cette 1<sup>ère</sup> réaction, considérée comme totale

**1.2.** Ecrire l'équation de la réaction de l'étape 2, sachant que les couples sont  $I_2/I^-$  et  $S_4O_6^{2-}(aq)/S_2O_3^{2-}(aq)$ ;

On appellera « **réaction (2)** » cette 1<sup>ère</sup> réaction.

## 2) Mode opératoire

**2.1.** L'eau de Javel commerciale étant trop concentrée, il faut d'abord effectuer une dilution au dixième pour obtenir 50,0 mL de solution diluée S.

- Décrire une méthode qui permet d'effectuer cette dilution. On précisera la verrerie nécessaire (noms et volumes).

**2.2.** Dans un erlenmeyer, on introduit  $V = 10,0$  mL de solution S, puis  $V' = 20$  mL de la solution d'iodure de potassium ( $K^+(aq) + I^-(aq)$ )

- Quelle verrerie faut-il utiliser pour prélever les volumes V et V' des solutions S et S'?

## 3) Titrage

À l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium de formule ( $2 Na^+(aq) + S_2O_3^{2-}(aq)$ ) de concentration molaire apportée  $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ , on titre le diode formé.

On ajoute une pointe de spatule de thiodène afin de mieux repérer l'équivalence. Le volume équivalent est  $V_E = 10,0$  mL.

**3.1.** Déduire des résultats du titrage la quantité de matière de diode dosée. Cette quantité de matière correspond aussi à la quantité produite lors de la réaction (1).

**3.2.** Déduire des coefficients de l'équation (1), la quantité de matière d'ions hypochlorite initialement présents dans le prélèvement de volume V.

**3.3.** Déterminer la concentration en ions hypochlorite de la solution S, puis de la solution commerciale.

### Exercice 6 : Dosage d'une solution d'acide ascorbique

*L'acide ascorbique ou vitamine C intervient dans diverses réactions d'oxydo-réduction cellulaires. Elle favorise le développement des os, des tendons et des dents.*

On désire déterminer la teneur en acide ascorbique d'une solution. Pour cela, on envisage deux méthodes de dosage reposant, pour l'une, sur le caractère acide de la molécule et, pour l'autre, sur son caractère réducteur.

#### **Données :**

Masses molaires atomiques en  $\text{g.mol}^{-1}$  :  $M(H) = 1,0$ ;  $M(C) = 12,0$ ;  $M(O) = 16,0$  ;

Couples oxydants-réducteurs :  $I_2(aq) / I^-(aq)$  ;  $C_6H_6O_6(aq) / C_6H_8O_6(aq)$  ;  $S_4O_6^{2-}(aq) / S_2O_3^{2-}(aq)$

Couple acide-base :  $C_6H_8O_6(aq) / C_6H_7O_6^-(aq)$

**1<sup>ère</sup> partie : Dosage acido-basique de la solution d'acide ascorbique**

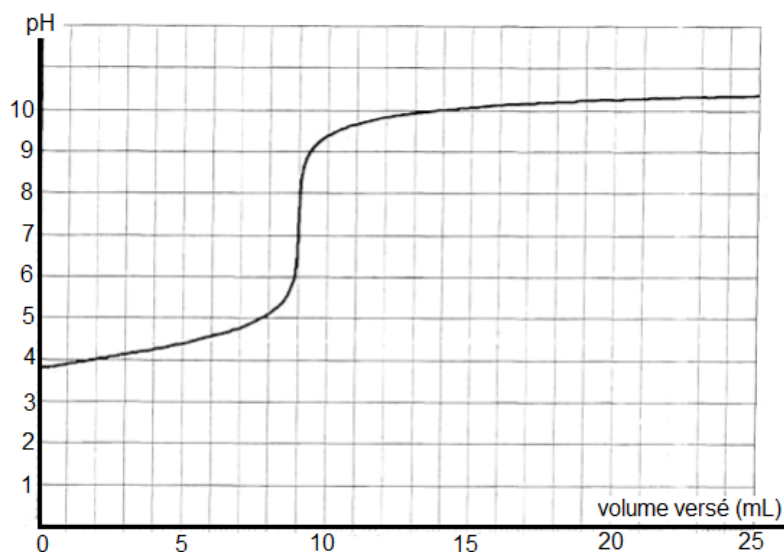
On réalise un dosage pH-métrique de 10,0 mL de la solution d'acide ascorbique  $C_6H_8O_6$  (aq) par une solution d'hydroxyde de sodium ou soude ( $Na^+$  (aq) +  $HO^-$  (aq)) de concentration  $C_b = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

1) Écrire l'équation de la réaction de dosage.

2) Définir l'équivalence du dosage.

3) A l'aide de la courbe suivante, déterminer le volume  $V_E$  versé à l'équivalence en explicitant la démarche utilisée.

4) Écrire la relation entre les quantités de matière des réactifs à l'équivalence et en déduire la valeur de la concentration molaire de la solution titrée.

**2<sup>ème</sup> partie : Dosage par oxydoréduction de la solution d'acide ascorbique**

**Première étape : oxydation de l'acide ascorbique.**

L'acide ascorbique est oxydé par une solution de diiode  $I_2$  (aq) en excès: on verse dans un erlenmeyer un volume  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$  de la solution d'acide ascorbique auquel on ajoute un volume  $V_2 = 20,0 \text{ mL}$  d'une solution de diiode de concentration  $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

**Deuxième étape : dosage du diiode en excès.**

Le diiode en excès est alors dosé par une solution de thiosulfate de sodium ( $2 Na^+$  (aq) +  $S_2O_3^{2-}$  (aq)), de concentration  $C_3 = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , en présence d'empois d'amidon ou de thiodène. Le volume versé à l'équivalence est  $V_E = 12,9 \text{ mL}$ .

1)

1.1. Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction de la première étape.

1.2. Calculer la quantité de matière initiale de diiode introduite  $n_{I_2(\text{initial})}$  dans la première étape.

2)

2.1. Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction de la deuxième étape.

2.2. En déduire la quantité de matière de diiode  $n_{I_2(\text{dosée})}$  qui réagit avec la solution de thiosulfate de sodium lors de la deuxième étape.

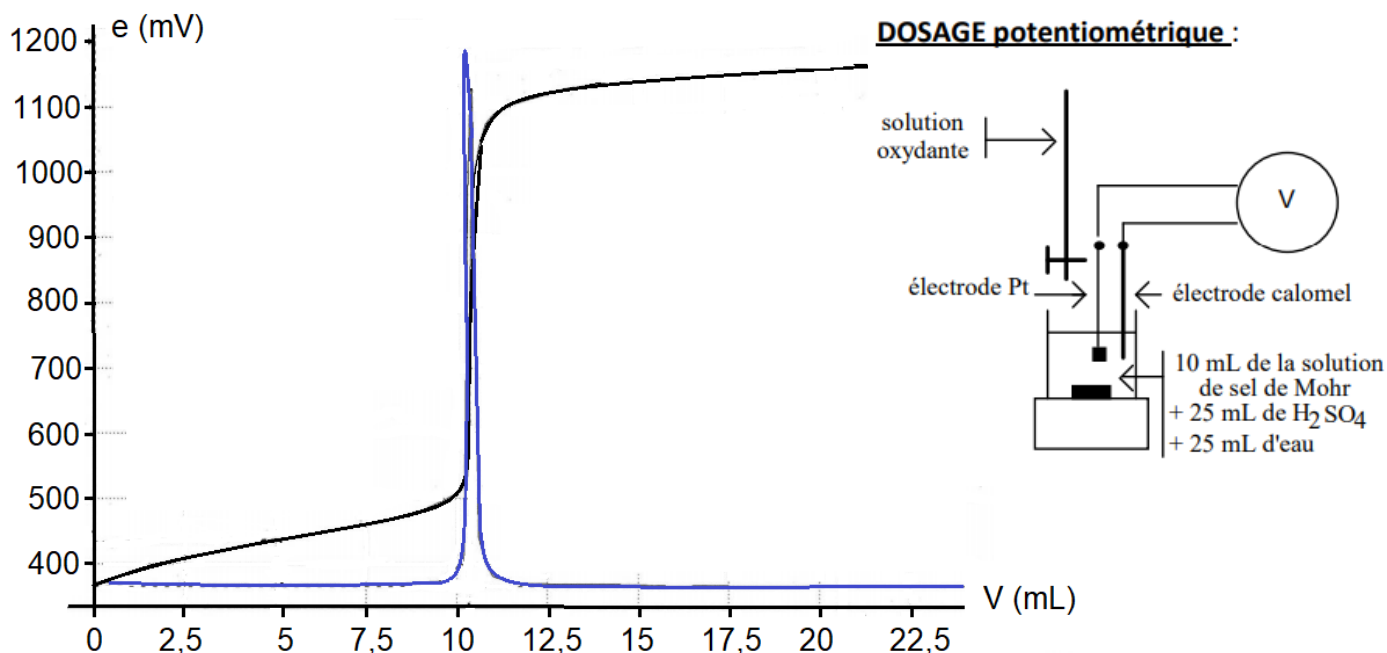
3)

3.1. Déterminer la quantité de diiode qui a réagit lors de l'étape 1

3.2. Déterminer la quantité de matière d'acide ascorbique qui a réagit lors de l'étape 1

3.3. En déduire la concentration molaire de la solution d'acide ascorbique.

**Exercice 7 : 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  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

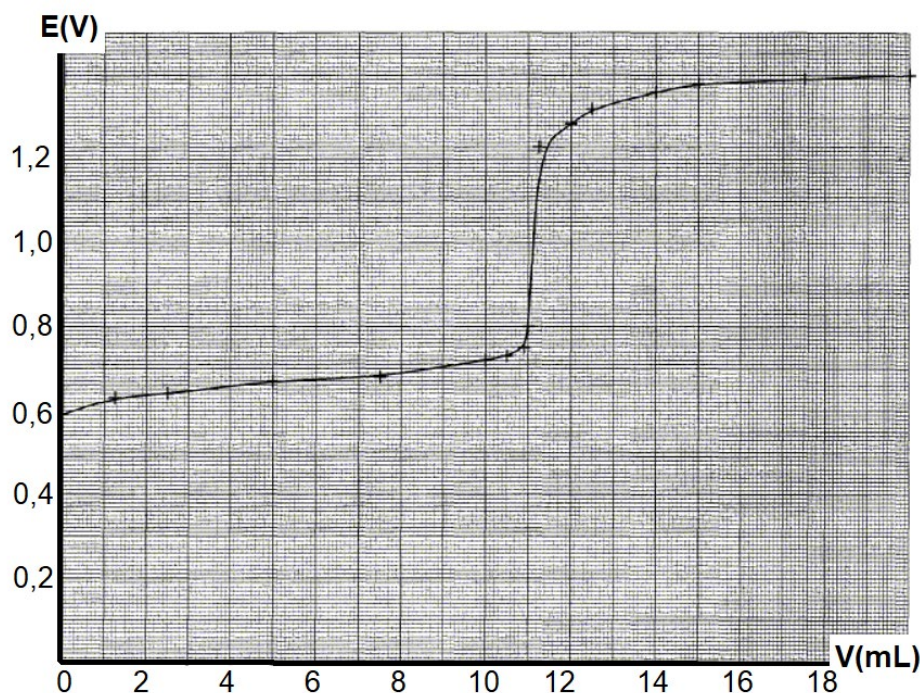
La réaction de dosage est une réaction d'oxydoréduction suivie par potentiométrie à l'aide de 2 électrodes : Une électrode de mesure en platine et une électrode de référence au calomel ( $E_0 = 0,244 \text{ V}$ )

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 ?

**Exercice 8 : Dosage potentiométrique d'une solution d'ions fer 2**



Le sulfate de fer ( $Fe^{2+} + SO_4^{2-}$ ) 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)  $Fe^{2+}$  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 ( $Ce^{4+}; 2SO_4^{2-}$ ) 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  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  et  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$

**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  $Fe^{2+}$ .

**2.5.** En déduire la concentration molaire C de la solution S en ions  $Fe^{2+}$ . 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  $Ce^{4+}/Ce^{3+}$  et  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ? Si oui, les déterminer

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