

## Exercices de Spécialité Chimie 6 : Titrage d'oxydoréduction

### S'autoévaluer

#### Exploiter un titrage d'oxydoréduction

##### 2. QCM

Choisir la (ou les) bonne(s) réponse(s).

1. Le réactif titrant :

- a. est toujours placé dans la burette ;
- b. est celui dont la concentration est connue ;
- c. est celui dont on cherche à déterminer la concentration.

2. Doser une espèce chimique, c'est :

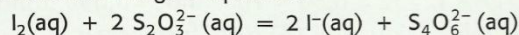
- a. déterminer sa masse molaire ;
- b. déterminer sa concentration molaire en solution ;
- c. mesurer le volume utilisé de la solution de cette espèce.

3. L'équivalence du titrage :

- a. correspond à un changement de la nature du réactif limitant de la réaction de titrage ;
- b. est obtenue lorsque les réactifs de la réaction de titrage ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage ;
- c. correspond toujours à un changement de teinte du système.

##### 3. Équivalence d'un titrage

Pour la réaction de titrage d'équation :



l'équivalence est obtenue si :

- a.  $n_0(\text{I}_2) = n_E(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$  ;
- b.  $n_E(\text{I}_2) = n_0(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$  ;
- c.  $n_0(\text{I}_2) = \frac{n_E(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2}$  ;
- d.  $\frac{n_0(\text{I}_2)}{2} = n_E(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ .

#### Distinguer un titrage direct d'un titrage indirect

##### 4. VRAI-FAUX

Les affirmations suivantes sont-elles vraies ou fausses ?

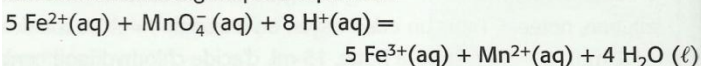
Rectifier celles qui sont fausses.

- 1. Lors d'un titrage direct, la solution de l'espèce titrée est toujours placée dans la burette.
- 2. Lors d'un titrage indirect, la quantité du réactif titré est déterminée directement à partir de la quantité du réactif titrant et de l'équation de la réaction de titrage.
- 3. Lors d'un titrage indirect, on doit prendre en compte au moins deux équations de réaction.
- 4. Lors d'un titrage indirect, la quantité du réactif en excès doit toujours être connue avec précision.

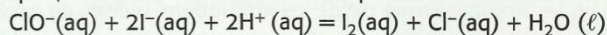
##### 5. Titrages

A. On titre un volume  $V_0$  d'une solution acidifiée de sulfate de fer(II) par une solution de permanganate de potassium de concentration  $C'$ . Le volume versé à l'équivalence est  $V'_E$ .

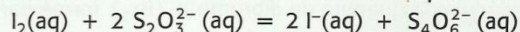
La réaction de titrage a pour équation :



B. Dans un erlenmeyer, on introduit un volume  $V_0$  d'une solution d'hypochlorite de sodium,  $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{ClO}^-(\text{aq})$ , un volume  $V$  de solution d'iodure de potassium,  $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$  et de l'acide acétique ; du diiode se forme selon l'équation :



Le diiode formé est ensuite titré par une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $C'$  selon la réaction d'équation :



Le volume de solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence est  $V'_E$ .

1. Quel est le type de titrage, direct ou indirect, mis en jeu dans chacun des protocoles A et B ?

2. Pour le titrage A, la quantité d'ions fer(II) contenus dans le volume  $V_0$  vaut :

a.  $n(\text{Fe}^{2+}) = \frac{C' \cdot V'_E}{5}$  ;

b.  $n(\text{Fe}^{2+}) = C' \cdot V'_E$  ;

c.  $n(\text{Fe}^{2+}) = \frac{C' \cdot V'_E}{8}$  ;

d.  $n(\text{Fe}^{2+}) = 5C' \cdot V'_E$ .

3. Pour le titrage B, la quantité d'ions hypochlorite contenus dans le volume  $V_0$  vaut :

a.  $n(\text{ClO}^-) = n(\text{I}_2) = 2C' \cdot V'_E$  ;

c.  $n(\text{ClO}^-) = n(\text{I}_2) = \frac{C' \cdot V'_E}{2}$ .

b.  $n(\text{ClO}^-) = n(\text{I}_2) = C' \cdot V'_E$  ;

### Utiliser les acquis

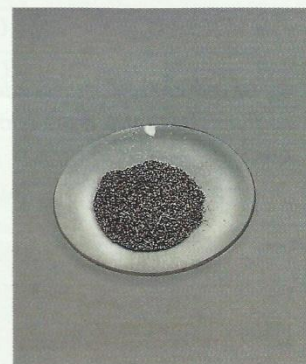
##### 6. Teneur en fer d'un minerai

###### A. Protocole expérimental

On veut déterminer le pourcentage massique en « fer » dans un minerai de fer.

###### 1. Mise en solution

Une masse  $m = 0,100$  g de minerai, préalablement broyé et séché à l'étuve (ci-contre), est introduite dans un erlenmeyer avec 25 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 6 mol . L. On chauffe à « ébullition douce » jusqu'à dissolution complète du minerai.



L'élément fer se trouve alors essentiellement sous forme d'ions  $\text{Fe}^{3+}$ . On laisse refroidir.

###### 2. Réduction des ions $\text{Fe}^{3+}$ en ions $\text{Fe}^{2+}$

Le dosage de l'élément fer se fait sous forme d'ions fer(II)  $\text{Fe}^{2+}$ . Pour cela, on réalise une réduction par le métal zinc. Soit  $S$  la solution obtenue.

###### 3. Titrage des ions $\text{Fe}^{2+}$

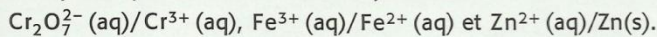
Il est réalisé à l'aide d'une solution de dichromate de potassium à  $C = 8,33$  mmol . L<sup>-1</sup>, en milieu acide sulfurique, acide phosphorique, en présence de diphénylaminosulfonate de baryum comme indicateur d'équivalence.

À la solution  $S$ , on ajoute 20 mL d'acide sulfurique à 1 mol . L<sup>-1</sup>, 5 mL d'acide phosphorique commercial et 10 gouttes d'indicateur.

On ajoute, alors, à l'aide d'une burette graduée, la solution titrée de dichromate de potassium. La solution prend progressivement une teinte verte (apparition progressive des ions Cr(III) conférant à la solution une teinte verte). L'équivalence est observée lors du passage du vert pâle au violet très foncé pour un volume versé  $V_E = 22,9$  mL.

## B. Résultats

Les couples oxydant/réducteur mis en jeu sont :



1. Écrire l'équation de la réduction des ions Fe(III) par le métal zinc.
2. Écrire l'équation de l'oxydation des ions Fe(II) par les ions dichromate en milieu acide.
3. En solution aqueuse, les ions dichromate sont orangés, les ions chrome(III) sont verts, les ions fer(III) sont orangés et les ions fer(II) sont d'un vert très pâle.

Lorsqu'on ajoute quelques gouttes de diphénylaminosulfonate de baryum dans une solution de sulfate de fer(II), la teinte de la solution reste inchangée.

Lorsqu'on ajoute quelques gouttes de diphénylaminosulfonate de baryum dans une solution de dichromate de potassium, elle devient violet foncé.

Pourquoi utilise-t-on le diphénylaminosulfonate de baryum ?

4. Le titrage réalisé est-il direct ou indirect ?
5. Quelle est la quantité d'élément fer présent dans l'échantillon de minerai ?
6. En déduire la masse de fer dans l'échantillon, puis le pourcentage massique en fer du minerai utilisé.

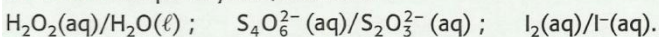
## 7. Titrage d'une eau oxygénée

On veut déterminer la concentration en peroxyde d'hydrogène d'une solution commerciale d'eau oxygénée que l'on dilue 200 fois au préalable.

Dans un erlenmeyer, on introduit des volumes  $V = 10,0$  mL d'eau oxygénée,  $V_0 = 15$  mL de solution d'iodure de potassium  $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$ , 40 mL d'eau distillée, 1 mL d'acide sulfurique concentré et 2 mL de solution de molybdate d'ammonium. On titre ensuite le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium,  $2 \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ , de concentration  $C' = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le volume équivalent vaut  $V_E = 24,0$  mL.

1. Le molybdate d'ammonium joue le rôle d'un catalyseur. Rappeler quel est son rôle.
2. Écrire l'équation de la réaction, notée (1), de formation du diiode. Cette réaction est totale.
3. Écrire l'équation de la réaction de titrage, notée (2).
4. Le titrage réalisé est-il direct ou indirect ?
5. Déterminer la quantité de peroxyde d'hydrogène contenu dans le prélèvement de volume  $V$  et en déduire la concentration en peroxyde d'hydrogène de l'eau oxygénée utilisée puis de la solution commerciale.

Données : Couple oxydant/réducteur :



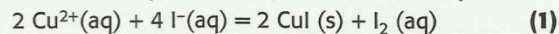
## 8. Titrage des ions cuivre(II)

(Voir Résoudre un exercice 2)

D'après Bac, Antilles, septembre 2006

Le but de l'exercice est d'illustrer le dosage de solutions parfois utilisées en hydrometallurgie 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  $V_1 = 20,0$  mL de la solution  $S_1$  que l'on place dans un erlenmeyer, on ajoute une solution d'iodure de potassium ( $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq})$ ).

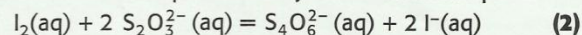
La transformation chimique mise en jeu est modélisée par :



On titre 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 de concentration  $C = 0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'équivalence est repérée grâce à la décoloration de l'empois d'amidon ajouté.

Le volume de solution de thiosulfate de sodium ajouté est alors  $V_E = 12,4$  mL.

La transformation chimique mise en jeu est modélisée par :



### 1. Méthode de dosage

a. 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.

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

### 2. Exploitation du titrage

On pourra éventuellement s'aider d'un tableau d'avancement.

a. Quelle relation lie les quantités  $n(\text{I}_2)$  de diiode et  $n_E$  d'ions thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ayant réagi à l'équivalence ?

b. Quelle relation lie les quantités  $n(\text{I}_2)$  de diiode  $\text{I}_2$  et  $n_0$  d'ions cuivre(II)  $\text{Cu}^{2+}$  mises en jeu lors de la réaction (1) ?

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