

### Série C<sub>9</sub>: GENERALISATION DE L'OXYDOREDUCTION EN PHASE AQUEUSE

#### EXERCICE 1

I) Ecrire les demi-équations relatives aux couples : a)  $F_2/F^-$  ; b)  $MnO_4^-/MnO_2$  ; c)  $H_2O_2/H_2O$  ; d)  $NO_3^-/NO$  ; e)  $IO_3^-/I_2$  ; f)  $NO_2^-/N_2$  ; g)  $ClO^-/Cl^-$ .

II) On prépare une solution (S<sub>1</sub>) en dissolvant 1,6g de permanganate de potassium KMnO<sub>4</sub> dans 0,5L d'eau distillée.

1. Montrer que la concentration de la solution (S<sub>1</sub>) vaut 0,02mol/L.

2) On dispose, dans un erlenmeyer, d'une solution (S<sub>2</sub>) de sulfate de fer II (FeSO<sub>4</sub>) de volume V<sub>2</sub> = 20 mL additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique, à laquelle on ajoute goutte à goutte la solution (S<sub>1</sub>) jusqu'à la disparition de la couleur violette. Le volume ainsi versé de (S<sub>1</sub>) est V<sub>1</sub> = 10 mL.

a) Par quoi peut-on expliquer la disparition de la couleur violette de la solution (S<sub>1</sub>) ?

b) Ecrire pour chacun des couples (Fe<sup>3+</sup> / Fe<sup>2+</sup>) et (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> / Mn<sup>2+</sup>) la demi-équation redox correspondante.

En déduire l'équation bilan.

c) Quel est le rôle de l'acide sulfurique dans cette réaction ?

d) Quelle est la valeur du rapport n(Fe<sup>2+</sup>) / n(MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>) n( à l'équivalence ?

e) Déterminer la concentration C<sub>2</sub> de la solution (S<sub>2</sub>).

3) Déterminer la concentration des ions Fe<sup>2+</sup> à l'équivalence dans le mélange final.

#### EXERCICE 2

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 100g et on fait barboter les gaz de combustion, uniquement constitués de dioxyde de carbone, dioxyde de soufre et de vapeur d'eau, dans 500mL d'eau. On obtient une solution (S) dans laquelle tout le dioxyde de soufre formé est supposé dissous.

On prélève un volume V<sub>Red</sub>=10mL de la solution (S) que l'on dose avec une solution de permanganate de potassium de concentration C<sub>Ox</sub>= 5.10<sup>-3</sup>mol.L<sup>-1</sup>.

On admet que seul le dioxyde de soufre est alors dosé. L'équivalence est obtenue pour un volume versé de permanganate de potassium égal à V<sub>Ox</sub>= 12,5mL.

1- Ecrire l'équation chimique de la réaction de dosage sachant que les couples redox mis en jeu sont MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/Mn<sup>2+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>2</sub>. Préciser le rôle joué par le dioxyde de soufre.

2- Déterminer la concentration C<sub>Red</sub> 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.

On donne : M<sub>S</sub>= 32g.mol<sup>-1</sup>.

#### EXERCICE 3

1- Soit A, un alcool de formule CH<sub>3</sub>—CHOH—CH<sub>3</sub>.

**1.a-** Nommer A en précisant la classe à laquelle il appartient. (0,25pt)

**1.b-** A partir de quel hydrocarbure peut-on préparer l'alcool A? Ecrire l'équation-bilan de la réaction de synthèse de A. (0,75pt)

**1.c-** Déterminer la masse d'hydrocarbure qu'il faut utiliser pour obtenir 120g d'alcool sachant que le rendement de la réaction est r= 78% et que cette dernière ne donne que l'isomère considéré. (0,5pt)

2- On réalise une oxydation ménagée de l'alcool A par une solution deux fois molaire de dichromate de potassium en milieu acide.

**2.a-** Qu'appelle-t-on oxydation ménagée ? (0,5pt)

**2.b-** Donner le nom et la formule semi-développée du composé organique B obtenu. (0,25pt)

**2.c-** Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydoréduction qui se produit. (0,5pt)

Couples redox mis en jeu: B/A et Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cr<sup>3+</sup>.

**2.c-** Déterminer le volume minimal de la solution oxydante qu'il faut utiliser pour totalement oxyder une masse m= 120g de l'alcool A. (0,5pt)

#### **EXERCICE 4**

Les ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$  oxydent lentement l'eau, c'est pourquoi la concentration d'une solution aqueuse de permanganate de potassium diminue lentement au cours du temps. Il est nécessaire de déterminer cette concentration lorsque la solution n'est pas récente. Pour cela, on ajoute progressivement à la solution acidifiée de permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  de concentration  $C$  un volume  $V_0 = 20,0\text{ mL}$  d'une solution incolore d'acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  fraîchement préparée de concentration  $C_0 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ . Le volume versé à l'équivalence vaut  $V_E = 19,9 \text{ mL}$ .

1-) Faire un schéma légende du dispositif expérimental nécessaire. **(0,5 point)**

2-) Écrire l'équation de la réaction de dosage. **(0,5 point)**

3-) a) En déduire la relation traduisant l'équivalence. **(0,5 point)**

b) Comment l'équivalence peut-elle être repérée expérimentalement. **(0,5 point)**

c) Déterminer la quantité d'ions permanganate introduits à l'équivalence. **(0,5 point)**

d) En déduire la concentration  $C$  de la solution de permanganate de potassium. **(1 point)**

4-) Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans le milieu réactionnel à l'équivalence. Calculer les concentrations molaires correspondantes. **(0,5 point)**

**Données :** couples oxydant / réducteur :  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  et  $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

#### **EXERCICE 5**

**A)** On veut doser la vitamine C ou acide ascorbique  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  contenu dans une ampoule de jus de fruit. Dans un bécher on introduit le jus de fruit contenu dans une ampoule. On se propose de doser la vitamine C contenue dans ce jus de fruit par une solution de diiode de concentration molaire  $C' = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ .

1-) Faire un schéma légendé du montage à utiliser. **(1 point)**

2-) Écrire les demi équations relatives aux deux couples  $\text{I}_2/\text{I}^-$  et  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ . En déduire l'équation – bilan support du dosage. **(1 point)**

3-) Le volume versé pour avoir l'équivalence est  $V' = 15,1 \text{ mL}$ . Comment peut-on repérer l'équivalence ? Calculer la quantité de vitamine C contenue dans l'ampoule de jus de fruit. **(1 point)**

L'étiquette collée sur l'ampoule indique 5 mg de vitamine C. Les résultats du dosage sont-ils en accord avec cette indication ? **(1 point)**

**On donne :** masse molaire de la vitamine C :  $M = 176 \text{ g/mol}$ .

**B)** Le dichlore  $\text{Cl}_2$  peut se préparer au laboratoire par oxydation des ions chlorure  $\text{Cl}^-$  par les ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$  en milieu acide.

1-) Écrire les demi équations relatives aux deux couples. **(1 point)**

2-) Dans une solution d'acide chlorhydrique de volume  $V_a = 100 \text{ mL}$  de concentration molaire  $C_a = 0,05 \text{ mol/L}$ , on ajoute 3 g de cristaux de permanganate de potassium. Préciser le réactif limitant.

Calculer le volume de dichlore mesuré dans les CNTP qu'on peut obtenir. **(1 point)**

**On donne les masses molaires :**  $M(\text{K}) = 39 \text{ g/mol}$  ;  $M(\text{O}) = 16 \text{ g/mol}$  ;  $M(\text{Mn}) = 55 \text{ g/mol}$ .

#### **EXERCICE 6**

On prélève **10 mL** d'une solution d'eau de javel, contenant l'ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$ , que l'on met dans une fiole jaugée de **100 mL** et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

On fait réagir **10 mL** de cette solution avec un excès d'iodure de potassium **KI** et quelques gouttes d'acide acétique. On dose la diiode  $\text{I}_2$  formée par une solution de thiosulfate **0,1 M** en présence d'empois d'amidon. La décoloration est obtenue pour un volume versé de la solution de thiosulfate égal à **10,8 cm<sup>3</sup>**.

(Couples :  $\text{ClO}^- / \text{Cl}^-$  ;  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ;  $\text{I}_2 / \text{I}^-$ )

1) Écrire l'équation bilan de la réaction entre l'eau de javel et les ions  $\text{I}^-$ .

2) Écrire l'équation bilan de la réaction de dosage entre la diiode  $\text{I}_2$  et le thiosulfate  $\text{S}_2\text{O}_3$ .

3) Calculer la concentration de la solution d'eau de javel.

**AU TRAVAIL !**