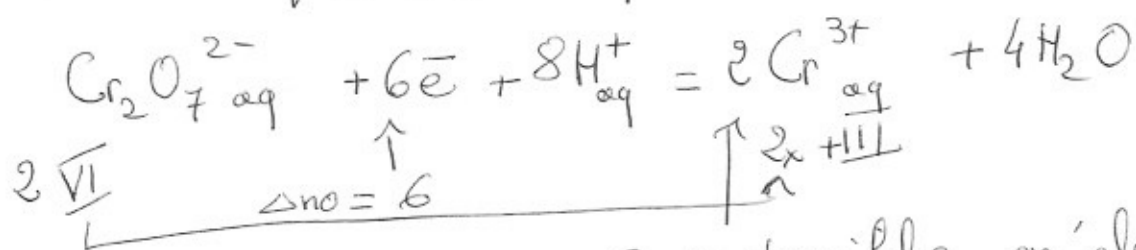


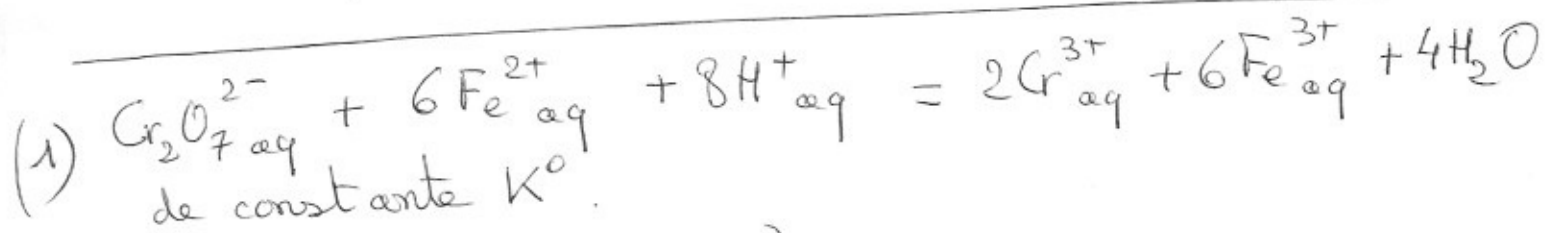
## Corrigé Dosages redox :

A) Dosage colorimétrique en secteur

1. On se propose de doser les ions dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  par les ions fer(II),  $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ .



① on équilibre en élément Cr



2.

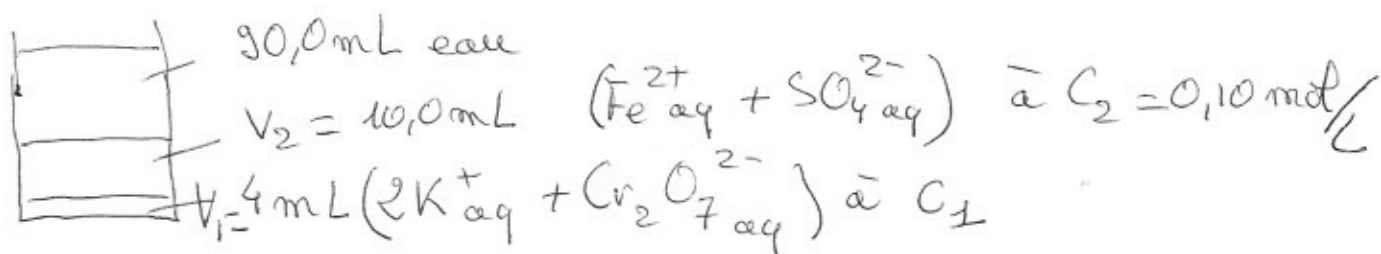
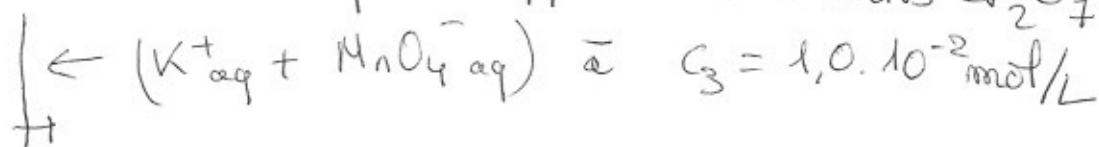
$$K^0 = 10^{\frac{6(1,33 - 0,77)}{0,06}} = 10^{56} \gg 10^4$$

La réaction est quantitative et donc a priori, adaptée à un dosage.  
Les réactifs et produits étant tous colorés, le titrage colorimétrique n'est pas adapté.

3. On peut procéder en mesurant  $e = E_{\text{mes}} - E_{\text{ref}}$  en utilisant 2 électrodes plongeant dans la solution:  
initialement  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  est majoritaire donc  $E_{\text{mes}}$  est élevé puis  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  réagit au profit de la formation de  $\text{Cr}^{3+}_{\text{aq}}$ ,  $E_{\text{mes}} \searrow e \searrow$

On observe un saut de potentiel descendant.

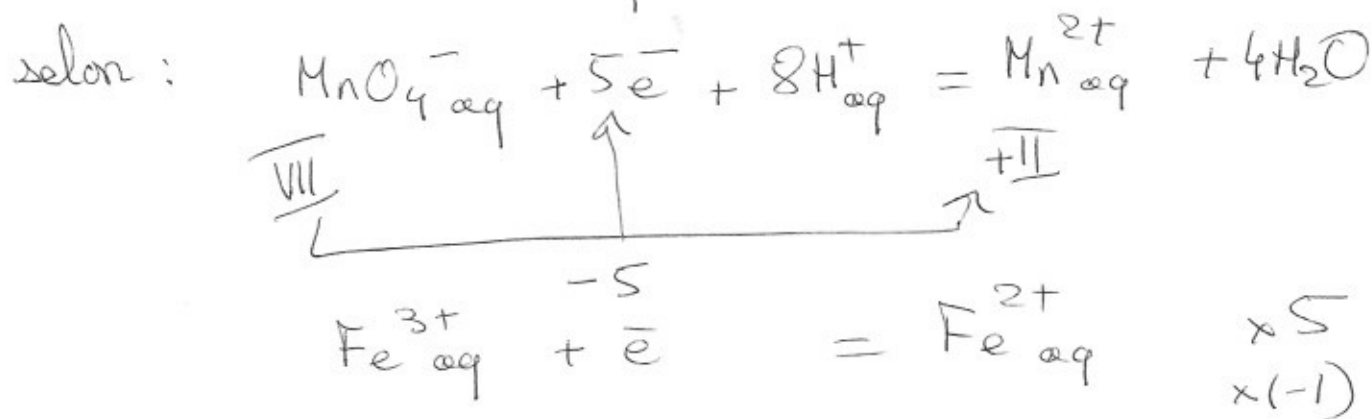
4. On suppose que les ions fer(II),  $Fe^{2+}_{aq}$  ont été apportés en excès par rapport avec ions  $Cr_2O_7^{2-}_{aq}$ .



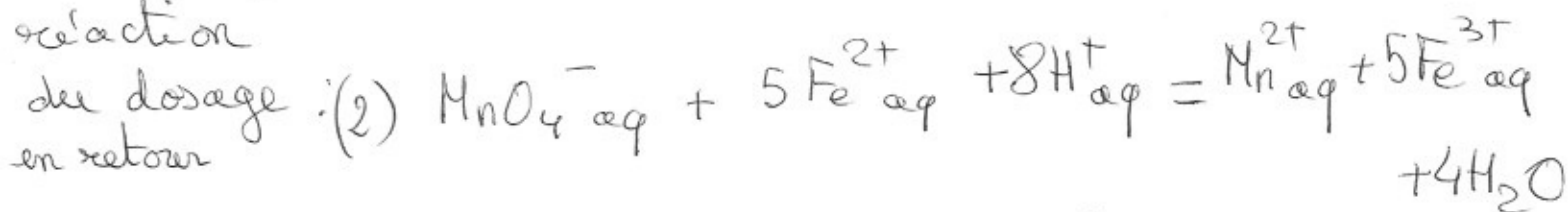
On relève un volume équivalent  $V_{3E} = 12 \text{ mL}$ .

5. Avant l'ajout du permanganate, les ions  $Cr_2O_7^{2-}_{aq}$  ont entièrement réagi et il reste des ions  $Fe^{2+}_{aq}$ .

Ce sont ces ions  $Fe^{2+}_{aq}$  qui sont dosés par  $MnO_4^-_{aq}$ ,



réaction  
du dosage  
en retour



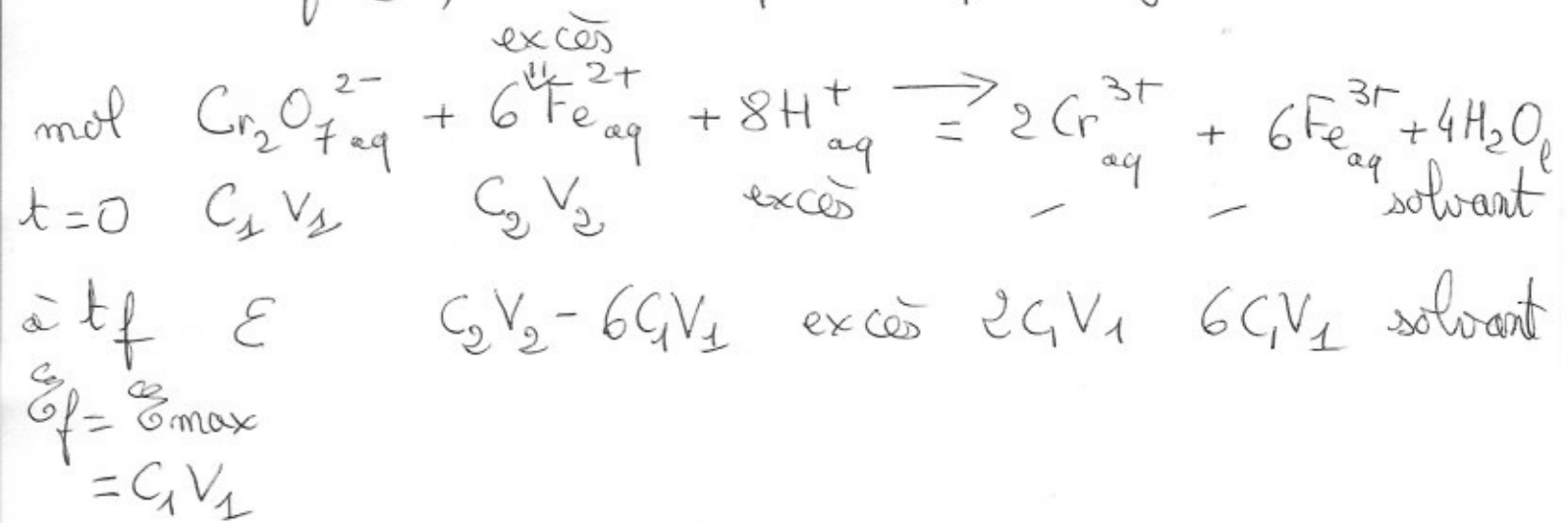
Rq: cette réaction est quantitative car

$$E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}_{aq}} - E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}_{aq}} = 1,51 - 0,77 = 0,74 \text{ V} > 0,25 \text{ V}$$

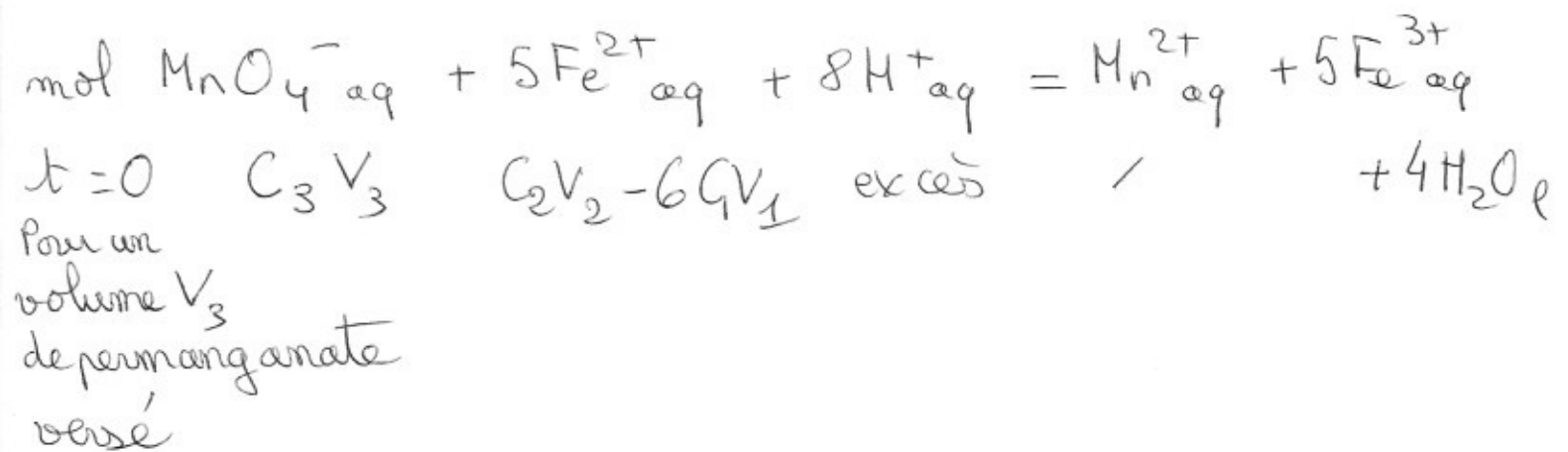
$$K_2^0 = 10^{\frac{5 \times (1,51 - 0,77)}{0,06}} = \underline{4,6 \cdot 10^{61} \gg 10^4}$$

6. On fait 2 bilans de matière :

- le premier pour exprimer la quantité de matière en ions  $\text{Fe(II)}$  quand la 1<sup>ère</sup> réaction a eu lieu
- le second pour traduire l'équivalence du titrage des ions  $\text{Fe(II)}$  restants par le permanganate.



Donc  $n_{\text{Fe}^{2+} \text{ restant}} = C_2 V_2 - 6C_1 V_1$



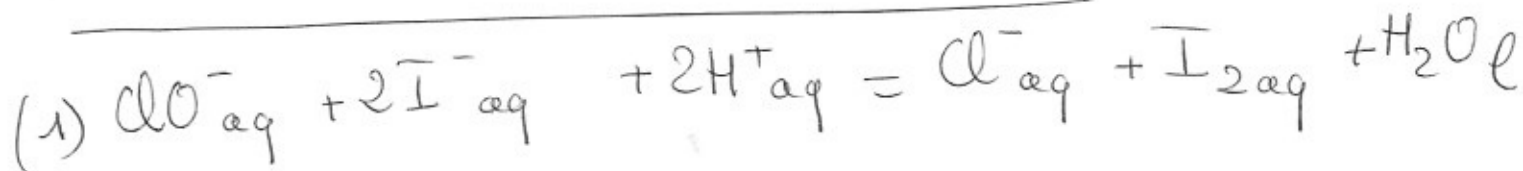
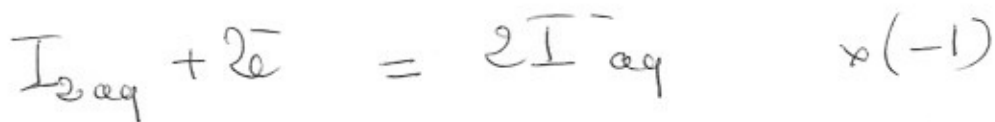
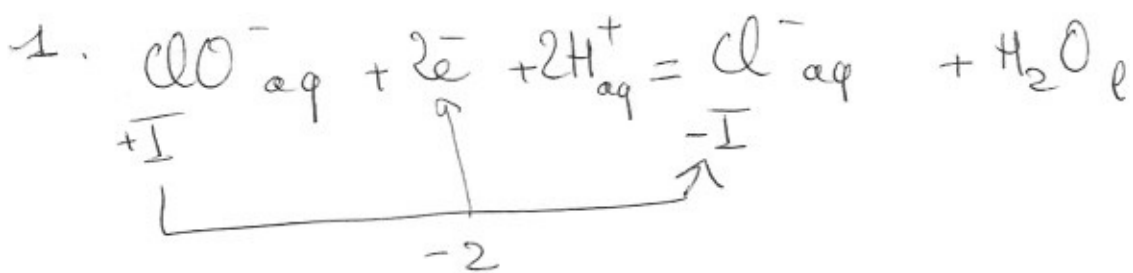
à l'équivalence  $C_3 V_{3\text{eq}} = \frac{C_2 V_2 - 6C_1 V_1}{5}$

$$\Rightarrow C_1 = \frac{C_2 V_2 - 5 C_3 V_{3\text{eq}}}{6 V_1}$$

$$C_1 = \frac{0,10 \times 10 - 5 \times 0,01 \times 12}{6 \times 4}$$

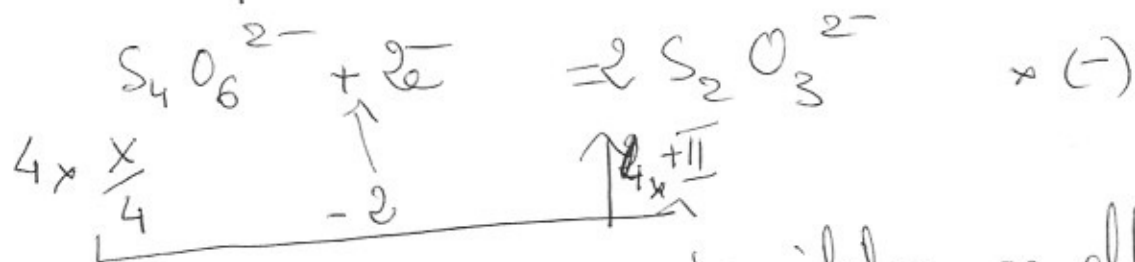
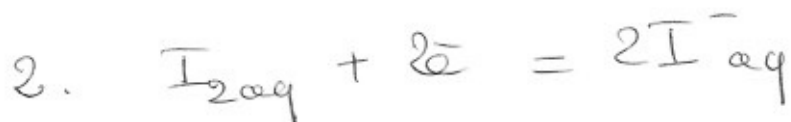
$$C_1 = \frac{1 - 0,6}{6 \times 4} = \underline{1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

B) Dosage d'une solution d'hypochlorite de sodium

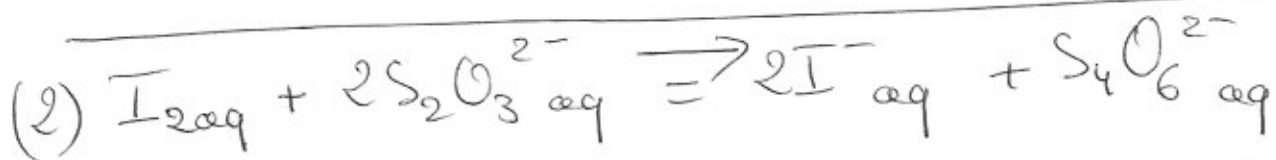


$$E^{\circ}_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-} - E^{\circ}_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0,35\text{V} > 0,25\text{V}$$

La réaction (1) est quantitative.



on équilibre on obt S



De même  $E^{\circ}(\text{I}_{2\text{aq}}/\text{I}^-_{\text{aq}}) - E^{\circ}(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) =$   
 $0,54 - 0,08 = 0,42\text{V} > 0,25\text{V}$

La réaction (2) est quantitative.

3. Ily a 2 étapes dans le dosage indirect de

$\text{ClO}^-_{aq}$ :

• on ajoute des ions  $\text{I}^-_{aq}$  en excès : les ions  $\text{ClO}^-_{aq}$  réagissent complètement et il se forme  $\text{I}_2_{aq}$ .

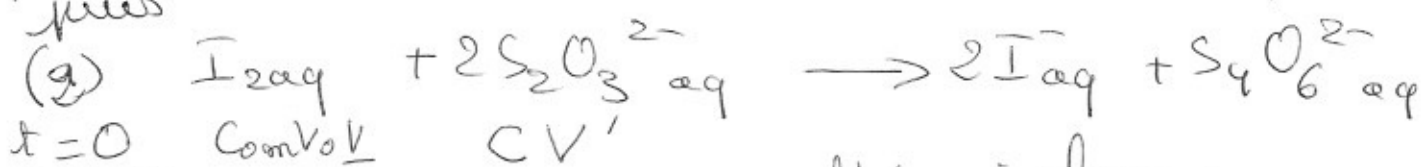
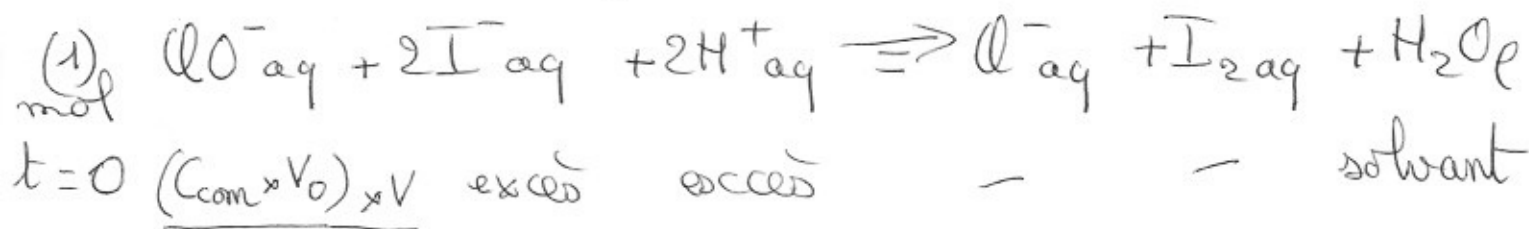
Si on considère l'équation (1), il se forme autant de moles de  $\text{I}_2_{aq}$  qu'il disparaît de moles de  $\text{ClO}^-_{aq}$ ,

• on dose ensuite  $\text{I}_2_{aq}$  formé par les ions thiosulfate, ce qui nous permet de doser de manière indirecte les ions  $\text{ClO}^-_{aq}$ .

On fait à nouveau 2 bilans de matière :

• on détermine  $n_{\text{I}_2}$  formés à partir de (1)

• on écrit la relation à l'équivalence pour la réaction du dosage (2) :



à l'équivalence :

$$\frac{C_{com} V_0 \times \frac{V_f}{V_f}}{1} = \frac{C V'_{eq}}{2}$$

pour un vol  $V$  ajouté de  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

$$\Rightarrow \left| C_{\text{com}} = \frac{C V'_{\text{eq}}}{2} \times \frac{V_f}{V} \times \frac{1}{V_0} \right.$$

A.N:  $C_{\text{com}} = \frac{2,0 \cdot 10^{-2} \times 10,0}{2} \times \frac{100}{10} \times \frac{1}{2,00}$

$$\left| C_{\text{com}} = 0,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \right.$$