Chimie - TD4 - Bilan solutions aqueuses

Exercice 1 - Dosage direct et dosage en retour

Dosage direct : On dose un volume V_o connu d'une solution d'ions ferreux (Fe^{2+}, SO_4^{2-}) de concentration C_o **inconnue** par du permanganate de potassium (K^+,MnO_4^-) de concentration C **connue**. La réaction de dosage, supposée totale et rapide, est la suivante :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

1. Faire un schéma du montage.
2. Les ions sulfates SO_4^{2-} et potassium K^+, n'interviennent pas dans l'équation bilan, commenter.
3. Quelle masse de $KMNO_4$ (masse molaire $158 g.mol^{-1}$) faut-il peser pour faire un litre de solution de permanganate de potassium à la concentration $C = 0,02 mol.L^{-1}$?
4. Il faut V=9,5mL de cette solution pour oxyder V_o=10mL de sulfate de fer (II), calculer la concentration C_o de la solution d'ions ferreux.

Dosage en retour : On mélange $V_o = 20$mL de la solution d'ions ferreux à la concentration C_o déterminée précédemment à un volume $V_1 = 10$ mL d'une solution de chromate de potassium K_2CrO_4 de concentration C_1 inconnue. Il faut $V = 12$mL de la solution de permanganate précédente (de concentration C) pour oxyder ce mélange. En déduire la concentration C_1 de la solution de chromate CrO_4^{2-}. On donne les deux réactions intervenant :

$$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3Fe^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + 3Fe^{3+} + 4H_2O$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

Exercice 2 - Dosage indirect de l'eau de Javel - Banque PT 2018

L'eau de Javel est caractérisée par son degré chlorométrique D : c'est le volume, exprimé en litre et mesuré à 0°C sous $1,0.10^5$ Pa de dichlore que donne l'acidification complète d'un litre d'eau de Javel suivant la réaction d'équation :

$$Cl^- + ClO^- + 2H^+ \rightarrow Cl_2 + H_2O$$

Pour vérifier le degré chlorométrique indiqué sur l'étiquette d'un berlingot, on part de la solution commerciale que l'on dilue 10 fois. On appelle $\mathcal{S}_o$ la solution obtenue. On réalise un dosage indirect : on ajoute un excès d'ions iodure I^- à un volume connu d'eau de Javel. Le diiode obtenu par réaction entre les ions hypochlorite ClO^- et iodure I^- est ensuite dosé par les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ de concentration connue. La concentration en ions hypochlorite s'en déduit.

Protocole expérimental du dosage :

Pour effectuer ce dosage on introduit dans cet ordre, dans un erlenmeyer V_0 = 10,0 mL de solution S_0, V_1 = 20 mL de la solution de iodure de potassium de concentration c_1 = 0,10 mol.L^{-1} et 2 mL de solution d'acide chlorhydrique à 5 mol.L^{-1}. On dose ensuite le diiode formé à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ de concentration c_2 = 0,15 mol.L^{-1}, en ajoutant 3 à 4 gouttes d'empois d'amidon. On obtient un volume équivalent V_E= 20 mL

1. Écrire les deux demi-équations d'oxydoréduction des couples ClO^-/Cl^- et I_2/I^-.
2. En déduire l'équation de la réaction d'oxydoréduction ayant lieu dans le bécher avant le dosage.
3. En déduire une relation entre la quantité de matière de diiode présent dans l'erlenmeyer et les quantités de matière des réactifs. On rappelle que les ions iodure ont été introduits en excès.
4. Écrire la réaction de dosage du diiode par les ions thiosulfates (couple $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$).
5. Calculer la quantité de matière de diiode présent dans les 10 mL de la solution $\mathcal{S}_0$ puis celle des ions hypochlorite ClO^-.
6. En déduire la concentration d'ions hypochlorite présents dans la solution commerciale puis le degré chlorométrique de la solution d'eau de javel. Comparer le résultat obtenu à la valeur donnée sur l'étiquette : 36°Chl.

Exercice 3 - Dosage du cuivre dans un laiton - Banque PT 2017

Les laitons simples (binaires) ne contiennent que du cuivre et du zinc. L'ajout de zinc abaisse la température de fusion de l'alliage ainsi que sa conductivité électrique. Cela permet également d'augmenter la dureté ainsi que la résistance mécanique de l'alliage.

On commence par dissoudre une masse $m = 0,500$g de laiton dans une fiole jaugée de volume $V_f = 200$mL à l'aide d'acide nitrique concentré. On obtient une solution $\mathcal{S}_1$ dans laquelle le cuivre est sous sa forme oxydée : Cu^{2+} (car l'anion NO_3^- - acide nitrique H^+,NO_3^- - est un oxydant).

Pour déterminer le pourcentage massique en cuivre dans le laiton on suit alors le protocole suivant :

Mode opératoire :

Réduction des ions Cu^{2+} par les ions iodures :

$$4\ I^-_{(aq)} + 2\ Cu^{2+}_{(aq)} = I_{2\ (aq)} + 2\ CuI_{(S)}$$

- On verse un volume $\boldsymbol{v_1}$ (10 mL) de solution $\boldsymbol{S_1}$ dans un erlenmeyer.
- On ajoute de la soude à 1 mol.L^{-1} jusqu'à la persistance d'un léger précipité bleu d'oxyde de cuivre II : CuO(s). L'ajout de soude permet de minimiser la réaction d'oxydation des ions I^- en I_2 par les ions NO_3^- car elle ne se produit qu'en milieu acide.
- On verse ensuite une goutte d'acide nitrique dilué pour dissoudre ce précipité.
- On ajoute un volume $\boldsymbol{v_2}$(10 mL) d'iodure de potassium de concentration molaire $\boldsymbol{c_2} = 0{,}50$ mol.L^{-1} : la solution prend une couleur jaune orangée.
- On dose le diiode formé avec une solution de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) de concentration $\boldsymbol{c_3}$ =2,50 10^{-2} mol.L^{-1}.
- On ajoute de l'empois d'amidon quand la solution commence à se décolorer, la solution prend une couleur bleue.
- La solution se décolore pour un volume $\boldsymbol{v_3}$ de solution de thiosulfate de sodium.
- On appelle $\mathbf{S_2}$ la solution obtenue.
- On conserve cette solution $\mathbf{S_2}$ afin de doser ensuite les ions Zn^{2+}.

1. Calculer le pH de la solution d'hydroxyde de sodium à $1,00.10^{-2}$mol.L^{-1}.
2. Proposer une équation pour la réaction des ions thiosulfates $S_2O_3^{2-}$ avec le diiode.
3. Exprimer en fonction des données la constante de la réaction. Commenter.
4. Établir l'expression littérale de la quantité de matière de diiode formé lors de l'étape 2.
5. Établir l'expression littérale de la quantité de matière n_{Cu} de Cu^{2+} dans le volume $\mathcal{V}_f$ de la solution $\mathcal{S}_1$.
6. Exprimer le pourcentage massique du cuivre dans l'échantillon de laiton. On relève $\mathcal{V}_3$ égal à 11,1mL. Vérifier que le pourcentage massique est environ égal à 70%.

Données : M(Cu)=63,5g.mol^{-1} ;
$E^o(Cu^{2+}/Cu) = 0,34V$; $E^o(S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}) = 0,09V$; $E^o(I_2/I^-) = 0,62V$