FICHE D'EXERCICES

Méthodes chimiques d'analyse

Dosages par titrage · Terminale Spécialité Physique-Chimie

Je retiens

• **Titrage** : on détermine la concentration d'une espèce (**réactif titré**, dans le bécher) grâce à une réaction totale, rapide et unique avec une solution de concentration connue (**réactif titrant**, dans la burette).

• **À l'équivalence**, titrant et titré ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation : pour a A + b B → …, on a $n_{A,initial}/a = n_{B,versé}/b$.

• **Suivi conductimétrique** : le volume équivalent est l'abscisse de l'intersection des deux droites modélisant les points expérimentaux. **Suivi pH-métrique** : saut de pH, repéré par la méthode des tangentes ou par la courbe dérivée.

Exercice 1 Principe d'un titrage – QCM

Choisir la ou les bonnes réponses (une ou plusieurs par question).

1. La solution titrante est celle :
- A. dont on connaît la concentration ;
- B. dont on cherche la concentration ;
- C. placée dans la burette.

2. À l'équivalence :
- A. les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques ;
- B. il reste nécessairement du réactif titrant en excès ;
- C. le réactif titré a été totalement consommé.

3. Un titrage conductimétrique est envisageable si :
- A. la réaction support met en jeu des ions ;
- B. la réaction support est de type acide-base uniquement ;
- C. la solution à titrer est colorée.

4. On ajoute de l'eau distillée dans le bécher pour :
- A. pouvoir négliger la dilution lors de l'ajout de titrant ;
- B. immerger correctement la sonde conductimétrique ;
- C. augmenter l'avancement maximal.

5. Sur une courbe σ = f(V), le volume équivalent est l'abscisse :
- A. du minimum de la courbe, dans tous les cas ;
- B. de l'intersection des droites modélisant les points ;
- C. du maximum de la courbe.

6. Lors d'un titrage pH-métrique :
- A. l'équivalence correspond à un saut de pH ;
- B. on peut repérer V_E par la méthode des tangentes ;
- C. l'un des réactifs doit obligatoirement être coloré.

Exercice 2 L'eau oxygénée

Calculer une concentration à partir d'un titre massique et d'une densité

L'eau oxygénée est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène H_2O_2. L'étiquette d'un flacon acheté en pharmacie indique « eau oxygénée à 30 volumes » et « environ 9 % en masse de peroxyde d'hydrogène ». La densité de cette solution vaut d = 1,02. Le peroxyde d'hydrogène étant à la fois oxydant et réducteur, deux molécules peuvent réagir entre elles :

$$\mathbf{2\ H_2O_2(aq) \rightarrow O_2(g) + 2\ H_2O(\ell)}$$

Le **titre volumique** est le volume de dioxygène libéré par 1 L d'eau oxygénée selon cette transformation.

Données

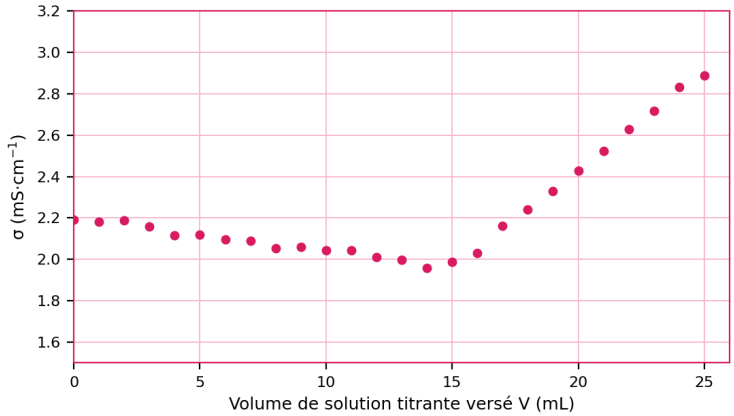
$M(H_2O_2) = 34{,}0\ g\cdot mol^{-1}$ · $V_m = 24{,}0\ L\cdot mol^{-1}$ (25 °C, pression atmosphérique) · $\rho_{eau} = 1{,}00\ kg\cdot L^{-1}$

1. Déterminer la concentration en quantité de matière de peroxyde d'hydrogène dans l'eau oxygénée.
2. Dresser le tableau d'avancement littéral de la transformation, pour 1,00 L de solution (n_0 = quantité initiale de H_2O_2).
3. La réaction étant totale, déterminer la quantité de dioxygène libérée par 1,00 L d'eau oxygénée, puis le volume correspondant. L'indication « 30 volumes » est-elle cohérente ?
4. Proposer un protocole pour préparer V = 100 mL d'une solution d'eau oxygénée de concentration $1{,}0\ mol\cdot L^{-1}$ à partir de la solution pharmaceutique.

Exercice 3 Titrage conductimétrique d'un sérum physiologique

Exploiter une courbe · Comparer à une valeur de référence

Un sérum physiologique contient 0,9 % en masse de chlorure de sodium ($Na^+(aq)$; $Cl^-(aq)$), avec d = 1,00. On souhaite vérifier sa concentration par conductimétrie. On prélève $V_0 = 10{,}0$ mL de sérum, placés dans un bécher, et on ajoute 190 mL d'eau distillée. On dose les ions chlorure par une solution de nitrate d'argent ($Ag^+(aq)$; $NO_3^-(aq)$) de concentration $c' = 0{,}100\ mol\cdot L^{-1}$. Il se forme un précipité de chlorure d'argent AgCl(s). La conductivité σ est relevée après chaque ajout.



Données

M(NaCl) = 58,5 g·mol^{-1}

Conductivités molaires ioniques (mS·m^2·mol^{-1}) : λ(Ag^+) = 6,19 ; λ(NO_3^-) = 7,14 ; λ(Cl^-) = 7,63 ; λ(Na^+) = 5,01

1. Écrire l'équation de la réaction support du dosage.
2. Déterminer le volume équivalent V_E en justifiant la méthode utilisée.
3. En déduire la concentration en ions chlorure du sérum (attention à la dilution et au volume réellement prélevé).
4. Calculer la concentration attendue d'après l'étiquette et comparer avec le résultat expérimental (écart relatif).
5. Justifier qualitativement l'évolution de la pente de la courbe avant et après l'équivalence.

Exercice 4 Dépollution par des végétaux

Exploiter un graphique · Interpréter des résultats

Une plante cultivée sur sol serpentineux pourrait fixer le nickel et servir de plante dépolluante. On broie 10,0 g de cette plante, on la traite à l'acide nitrique à chaud, puis on obtient, après filtration, un volume V_S = 50,0 mL de solution S contenant des ions oxonium et des ions nickel (II) Ni^{2+}(aq).

On titre V_A = 10,0 mL de S par une solution d'ions hydroxyde HO^- de concentration $c_B = 2{,}00\times10^{-2}$ mol·L^{-1}, avec suivi pH-métrique. Deux réactions totales et successives se produisent :

$$\mathbf{(R_1) : H_3O^+(aq) + HO^-(aq) \rightarrow 2\ H_2O(\ell)}$$

$$\mathbf{(R_2) : Ni^{2+}(aq) + 2\ HO^-(aq) \rightarrow Ni(OH)_2(s)}$$

La courbe pH = f(V_B) présente deux sauts de pH, aux volumes V_{E1} = 3,0 mL et V_{E2} = 9,0 mL.

Données

M(Ni) = 58,7 g·mol^{-1}

Teneur moyenne en nickel des végétaux courants : 50 µg par gramme de matière sèche.

1. Schématiser et légender le dispositif expérimental du titrage.
2. Associer chaque saut de pH à la réaction correspondante. Justifier que R_1 se produit avant R_2.
3. Montrer que la quantité d'ions Ni^{2+} titrés vaut $n(Ni^{2+}) = c_B \times (V_{E2} - V_{E1}) / 2$, puis la calculer.

4. Déterminer la masse de nickel présente dans 1,0 g de plante. Est-il envisageable d'utiliser cette plante comme plante dépolluante ?

Exercice 5 Titrage « en retour » de l'eau de Javel

Vérifier une indication d'étiquette

L'eau de Javel contient des ions hypochlorite $ClO^-(aq)$, dont dépend son efficacité. Un flacon porte l'indication « 12 °Chl ». Pour la vérifier, on réalise un titrage indirect :

Étape 1. On ajoute un excès d'ions iodure $I^-(aq)$ et un milieu acide à V = 10,0 mL d'eau de Javel diluée 10 fois. La transformation, totale, s'écrit :

$$\mathbf{ClO^-(aq) + 2\ I^-(aq) + 2\ H^+(aq) \rightarrow H_2O(\ell) + I_2(aq) + Cl^-(aq)}$$

Étape 2. Le diiode formé est titré par une solution de thiosulfate de sodium ($2\ Na^+(aq) + S_2O_3^{2-}(aq)$) de concentration en ions thiosulfate 0,10 mol·L^{-1}. La réaction support est :

$$\mathbf{I_2(aq) + 2\ S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2\ I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)}$$

Le volume versé à l'équivalence est V_E = 10,0 mL.

Degré chlorométrique (°Chl) : volume, en litres, de dichlore produit par litre d'eau de Javel, selon la transformation totale :

$$\mathbf{ClO^-(aq) + Cl^-(aq) + 2\ H^+(aq) \rightarrow H_2O(\ell) + Cl_2(g)}$$

Donnée

V_m = 22,4 L·mol^{-1}

1. Pourquoi qualifie-t-on ce titrage d'« indirect » ? Quelle est l'espèce effectivement titrée par le thiosulfate ?
2. Calculer la quantité de diiode formé à l'étape 1.
3. En déduire la concentration en ions hypochlorite de l'eau de Javel commerciale (attention à la dilution).
4. Calculer le degré chlorométrique de cette eau de Javel et le comparer à l'indication du flacon.

Exercice 6 Incertitudes et méthode de Monte-Carlo

Contrôler un comprimé de vitamine C 500 · Python

On contrôle la masse m_A d'acide ascorbique (vitamine C) d'un comprimé annoncé « 500 mg ». La solution titrante est obtenue en dissolvant une masse m_B = 8,00 g d'hydroxyde de sodium dans une fiole jaugée de volume V_B = 1,00 L. Le comprimé écrasé est dissous dans environ 50 mL d'eau. La réaction support du titrage est :

$$\mathbf{C_6H_8O_6(aq) + HO^-(aq) \rightarrow C_6H_7O_6^-(aq) + H_2O(\ell)}$$

Le volume versé à l'équivalence est V_E = 14,0 mL.

Données

M_A = 176,0 g·mol^{-1} · M_B = 40,0 g·mol^{-1}

Grandeur	m_B	V_B	M_A	M_B	V_E
Incertitude-type	0,01 g	0,5 mL	0,0005 g·mol^{-1}	0,0005 g·mol^{-1}	0,2 mL

Extrait de programme Python à compléter :

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

# Listes [valeur, incertitude-type]
m_B  = [..., ...]   # en g
V_B  = [..., ...]   # en mL
M_A  = [..., ...]   # en g/mol
M_B  = [..., ...]   # en g/mol
V_E  = [..., ...]   # en mL

def Alea(L):        # tirage aléatoire selon la loi normale
    return np.random.normal(L[0], L[1])

d = []
for j in range(100000):
    m_A = 1000*Alea(m_B)*Alea(V_E)*Alea(M_A)/(Alea(M_B)*Alea(V_B))
    d.append(m_A)

moyenne = ...       # à compléter
u_mA    = ...       # à compléter
```

1. Compléter les listes du programme avec les valeurs et incertitudes-types de l'énoncé.
2. Justifier l'expression de la ligne « m_A = 1000*… » en utilisant la relation à l'équivalence. Pourquoi le facteur 1000 ?
3. Calculer à la main la valeur de m_A, puis estimer son incertitude-type par la méthode des incertitudes relatives (somme quadratique).
4. Écrire les lignes manquantes (moyenne et écart-type de d) puis l'affichage de l'histogramme. Que se passe-t-il si l'on fait varier le nombre d'itérations de 10^1 à 10^6 ?
5. On double l'incertitude-type sur V_E. Quelle grandeur domine l'incertitude finale ? Commenter l'importance des choix expérimentaux.
6. Le comprimé annonce 500 mg de principe actif. Comparer la valeur obtenue à la valeur de référence et conclure.

Exercice 7 Dosage des ions calcium et magnésium

Extraire des informations · Interpréter un résultat · Argumenter

La dureté d'une eau, ou **titre hydrotimétrique (TH)**, est un indicateur de sa minéralisation, essentiellement due aux ions calcium $Ca^{2+}(aq)$ et magnésium $Mg^{2+}(aq)$. En France, le TH s'exprime en degré français (°f) : 1 °f correspond à 0,10 mmol·L^{-1} d'ions Ca^{2+} et Mg^{2+} au total.

TH (°f)	0 à 7	7 à 15	15 à 25	25 à 42	> 42
Eau	très douce	douce	moyennement dure	dure	très dure

La dureté est déterminée par un titrage par l'**EDTA** (réactif titrant), en présence d'une solution tampon de pH = 10 et d'un indicateur coloré de fin de réaction, le noir ériochrome T (NET). En milieu basique, l'EDTA fournit des ions $Y^{4-}(aq)$ qui réagissent quantitativement avec les deux types d'ions :

$$\mathbf{Ca^{2+}(aq) + Y^{4-}(aq) \rightarrow CaY^{2-}(aq)} \qquad \mathbf{Mg^{2+}(aq) + Y^{4-}(aq) \rightarrow MgY^{2-}(aq)}$$

On compare la dureté de l'eau du robinet (eau n° 1) à celle de la même eau après passage dans une carafe filtrante (eau n° 2). On réalise deux titrages de V = 20,0 mL de chaque eau, avec une solution d'EDTA de concentration C = 1,0×10^{-2} mol·L^{-1}. Les volumes d'EDTA versés à l'équivalence sont : eau n° 1 : V_E = 6,7 mL ; eau n° 2 : V_E = 2,9 mL.

Données

M(Ca) = 40,1 g·mol^{-1} · M(Mg) = 24,3 g·mol^{-1}

1. Quelle verrerie utiliser pour prélever le volume V = 20,0 mL d'eau à doser ?
2. Quel est le rôle de la solution tampon ?
3. On note $n_0(Ca^{2+})$ et $n_0(Mg^{2+})$ les quantités d'ions dans le volume V titré, et n_E(EDTA) la quantité d'ions Y^{4-} versée à l'équivalence. Quelle relation lie ces trois quantités ?
4. En déduire la relation entre $[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$, V, C et V_E.
5. Calculer la valeur de $[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$ pour l'eau n° 1, puis pour l'eau n° 2.
6. En déduire les titres hydrotimétriques (en °f) de l'eau non filtrée et de l'eau filtrée, et les situer dans le tableau.
7. Quelle est l'eau la plus dure ? Justifier.
8. Conclure sur l'efficacité de la carafe filtrante.
9. L'étiquette d'une eau minérale recommandée pour les nourrissons indique : ions calcium 78 mg·L^{-1} ; ions magnésium 24 mg·L^{-1}. Déterminer le TH de cette eau et le comparer à celui de l'eau filtrée.

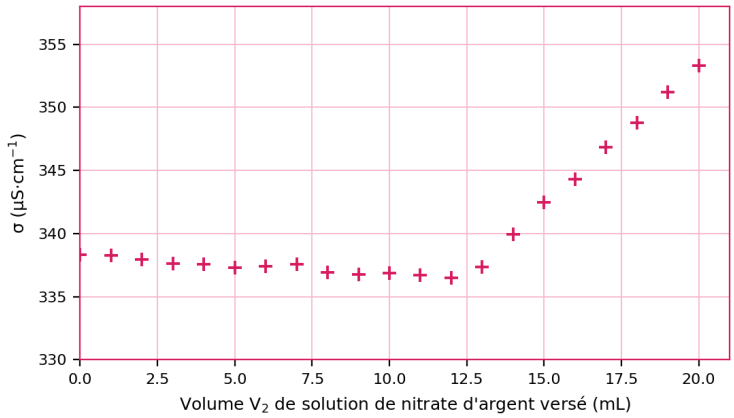
Exercice 8 Dosage des ions chlorure dans un lait

Exploiter un graphe · Raisonner · Argumenter

Une inflammation des mamelles des vaches rend le lait impropre à la consommation et augmente sa concentration en ions sodium $Na^+(aq)$ et chlorure $Cl^-(aq)$. Une mesure de conductivité permet de déterminer la concentration en ions chlorure et de vérifier si le lait est consommable.

Un lait frais est dilué 5 fois : on note S_1 la solution obtenue et C_1 sa concentration en ions chlorure. On verse $V_1 = 10{,}0$ mL de S_1 dans un bécher et on ajoute environ 250 mL d'eau distillée. On ajoute ensuite millilitre par millilitre une solution S_2 de nitrate d'argent $Ag^+(aq) + NO_3^-(aq)$ de concentration $C_2 = 5{,}00\times10^{-3}$ mol·L^{-1} et on mesure la conductivité σ. La réaction, rapide, met uniquement en jeu les ions chlorure et argent :

$$\mathbf{Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s)}$$



Données

Conductivités ioniques molaires : $\lambda_1 = \lambda(Cl^-) = 76{,}3\times10^{-4}$ m^2·S·mol^{-1} ; $\lambda_2 = \lambda(NO_3^-) = 71{,}4\times10^{-4}$ m^2·S·mol^{-1} ; $\lambda_3 = \lambda(Ag^+) = 61{,}9\times10^{-4}$ m^2·S·mol^{-1}

Conductivité : $\sigma = \Sigma\, \lambda_i \cdot [X_i]$ · $M(Cl) = 35{,}5$ g·mol^{-1}

1. Pourquoi la conductivité initiale de la solution S_1 n'est-elle pas nulle ?
2. Pourquoi ajoute-t-on environ 250 mL d'eau distillée dans le bécher ?
3. Déterminer graphiquement le volume V_E de solution de nitrate d'argent versé à l'équivalence.
4. a) Montrer que la conductivité du bécher, avant l'équivalence, s'écrit : $\sigma = \sigma_0 + \lambda_1 \cdot C_1V_1/V_{tot} + (\lambda_2 - \lambda_1)\cdot C_2V_2/V_{tot}$, où σ_0 est la conductivité due aux ions spectateurs initialement présents. b) Justifier la diminution de σ avant l'équivalence.
5. Établir l'expression de la conductivité du bécher après l'équivalence et justifier son évolution.
6. Déterminer la concentration C_1 en ions chlorure de S_1, puis la concentration C_0 en ions chlorure dans le lait.
7. Dans un lait frais sain, la concentration massique moyenne en ions chlorure est comprise entre 0,8 et 1,2 g·L^{-1}. Le lait analysé est-il consommable ?