

Approfondissement Titrages colorimétriques

Cas littéral, choix du titrant, réaction non unique, titrages indirect et en retour

5 exercices · niveau ●●● · durée conseillée : 3 h · calculatrice autorisée

Exercice 1 Le titrage en équations



On titre une quantité n_0 d'une espèce A par une solution d'une espèce B de concentration c_T , versée à la burette ; la réaction support, totale, a pour équation $a A + b B \longrightarrow c C$. On note V le volume de solution titrante versé.

- 1.1 On suppose V inférieur au volume équivalent V_E . Quel est le réactif limitant ? Exprimer, à l'aide d'un tableau d'avancement, les quantités n_A , n_B et n_C présentes dans l'erlenmeyer en fonction de n_0 , c_T , V et des nombres stœchiométriques.
- 1.2 Mêmes questions pour $V > V_E$.
- 1.3 En écrivant la continuité de n_A en $V = V_E$, retrouver la relation à l'équivalence et l'expression de V_E .
- 1.4 Représenter l'allure des trois fonctions $n_A(V)$, $n_B(V)$ et $n_C(V)$ pour $0 \leq V \leq 2 V_E$, dans le cas $a = 5$, $b = 1$, $c = 5$. Quelles sont les pentes des segments ?
- 1.5 On ajoute 20 mL d'eau distillée dans l'erlenmeyer avant le titrage. Les expressions précédentes sont-elles modifiées ? Et le volume équivalent ?
- 1.6 Application : on titre 20,0 mL d'une solution d'ions fer(II) par des ions permanganate ($c_T = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) : $V_E = 10,0 \text{ mL}$. L'œil perçoit la teinte des ions permanganate dès que leur concentration atteint environ $1 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Montrer qu'une seule goutte (0,05 mL) versée après l'équivalence suffit pour colorer le mélange.

Exercice 2 Bien choisir la solution titrante



Les abricots secs sont souvent traités au dioxyde de soufre SO_2 , dont la teneur est limitée à 2 000 mg par kilogramme de fruits. On mixe $m = 20,0 \text{ g}$ d'abricots avec de l'eau ; après filtration, on complète à 100,0 mL (extrait E), en admettant que tout le dioxyde de soufre est passé dans l'extrait. On titre $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ de E, acidifié et additionné d'empois d'amidon, par une solution de diiode ; la réaction support a pour équation $\text{SO}_2(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{I}^{-}(\text{aq}) + 4 \text{H}^{+}(\text{aq})$. On dispose de trois solutions de diiode, de concentrations $1,00 \times 10^{-1}$, $1,00 \times 10^{-2}$ et $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et d'une burette de 25 mL graduée tous les 0,05 mL.

■ **DONNÉES** Masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : O : 16,0 ; S : 32,1

- 2.1 Calculer la quantité maximale de dioxyde de soufre que peut contenir la prise d'essai si les abricots respectent la réglementation.
- 2.2 Pour chacune des trois solutions, calculer le volume équivalent correspondant, puis l'erreur relative qu'entraînerait une erreur d'une goutte (0,05 mL) sur ce volume. Quelle solution choisir ?
- 2.3 Avec la solution choisie, on obtient $V_E = 11,6 \text{ mL}$. Les abricots sont-ils conformes à la réglementation ?

Exercice 3 Quand la réaction support n'est pas unique



Une boisson aux fruits contient de la vitamine C $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ et du dioxyde de soufre (conservateur E220). Les deux espèces réagissent rapidement et totalement avec le diiode, mole à mole : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2 \text{I}^{-} + 2 \text{H}^{+}$ et $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{I}^{-} + 4 \text{H}^{+}$.

- Titrage 1 : $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ de boisson sont titrés par une solution de diiode de concentration $c_T = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, en présence d'empois d'amidon : $V_1 = 14,6 \text{ mL}$.
- Titrage 2 : on ajoute d'abord à $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ de boisson un peu d'éthanal, qui « bloque » le dioxyde de soufre (celui-ci ne réagit alors plus avec le diiode) sans modifier la vitamine C. Le même titrage donne $V_2 = 12,0 \text{ mL}$.

■ **DONNÉES** Masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : H : 1,0 ; C : 12,0 ; O : 16,0 ; S : 32,1

- 3.1 Pourquoi le titrage 1 ne permet-il pas de déterminer la teneur en vitamine C de la boisson ? Quelle condition sur la réaction support n'est pas respectée ?
- 3.2 Montrer que $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) + n(\text{SO}_2) = c_T V_1$ dans la prise d'essai, puis exprimer chacune des deux quantités.
- 3.3 Calculer la masse de vitamine C dans 100 mL de boisson et la concentration en masse de dioxyde de soufre, en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.
- 3.4 Quelle erreur relative aurait-on commise sur la vitamine C en exploitant naïvement le titrage 1 ?

Exercice 4 Eau de Javel : titrage indirect (hors programme — pour aller plus loin) ●●●

L'eau de Javel contient des ions hypochlorite ClO^- . Son étiquette indique « 2,6 % de chlore actif » : la masse de dichlore Cl_2 qu'elle peut libérer est 2,6 g pour 100 g de solution, un ion ClO^- libérant une molécule Cl_2 . Sa masse volumique est $\rho = 1,03 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Les ions hypochlorite réagissant avec les ions thiosulfate en donnant plusieurs produits, on procède en deux étapes :

- à $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ d'eau de Javel diluée dix fois, on ajoute un excès d'iodure de potassium et un peu d'acide éthanoïque (sous la hotte) : $\text{ClO}^- + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+ \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$, réaction totale ;
- on titre le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $c_T = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: $V_E = 14,8 \text{ mL}$.

■ **DONNÉES** Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : Cl : 35,5

- 4.1 Pourquoi ne titre-t-on pas directement les ions hypochlorite par les ions thiosulfate ? Pourquoi l'iodure de potassium doit-il être en excès ?
- 4.2 Établir la relation entre la quantité d'ions hypochlorite dans V_1 et la quantité d'ions thiosulfate versée à l'équivalence.
- 4.3 En déduire la concentration en ions hypochlorite de l'eau de Javel commerciale, puis son pourcentage de chlore actif. Conclure.

Exercice 5 Le glucose : un titrage en retour (hors programme — pour aller plus loin) ●●●

En milieu basique, le glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ est oxydé par le diiode, mais lentement : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{I}_2 + 3 \text{HO}^- \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^- + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$. On vérifie une solution de glucose pour perfusion notée « 5 % » (5 g pour 100 mL), diluée dix fois. À $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de solution diluée, on ajoute $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ de diiode à $c_1 = 2,50 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ puis une solution d'hydroxyde de sodium ; après 20 min, on acidifie et on titre le diiode restant par le thiosulfate de sodium à $c_T = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: $V_E = 8,9 \text{ mL}$.

■ **DONNÉES** Masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : H : 1,0 ; C : 12,0 ; O : 16,0

- 5.1 Pourquoi le glucose ne peut-il pas être titré directement par le diiode ? Justifier que le diiode doit être introduit en excès.
- 5.2 Exprimer la quantité de glucose de la prise d'essai en fonction de c_1 , V_1 , c_T et V_E .
- 5.3 Calculer la concentration en masse de la solution pour perfusion et conclure.