

Devoir bilan Titrages colorimétriques

Quantité de matière, absorbance, oxydoréduction, avancement et titrages

Durée : 1 h 30 · calculatrice autorisée · 4 exercices indépendants · barème sur 20

Nom : Prénom : Classe : Note : / 20

★ CONSIGNES

Les quatre exercices sont indépendants. Toute réponse doit être justifiée; une expression littérale est attendue avant chaque application numérique, et les résultats sont donnés avec un nombre adapté de chiffres significatifs et leur unité. Toute démarche, même partielle, sera valorisée.

Exercice 1 Automatisme : une solution de permanganate de potassium

4 pts ●○○○

■ **DONNÉES** Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: O : 16,0 ; K : 39,1 ; Mn : 54,9 • une solution qui absorbe surtout dans le vert (500 nm à 560 nm) paraît magenta (violet) • les ions permanganate MnO_4^- sont violets

- 1.1 On veut préparer 100,0 mL de solution S de permanganate de potassium KMnO_4 de concentration $c = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ par dissolution. Calculer la masse de solide à peser et nommer la verrerie nécessaire.
- 1.2 À partir de S, on veut préparer 50,0 mL de solution S' de concentration $c' = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculer le facteur de dilution et le volume de S à prélever. Avec quelle verrerie ?
- 1.3 La solution S absorbe principalement vers 525 nm. Justifier sa couleur.
- 1.4 Écrire la demi-équation électronique du couple $\text{MnO}_4^- (\text{aq})/\text{Mn}^{2+} (\text{aq})$ en milieu acide.
- 1.5 On mélange 2,0 mmol d'ions MnO_4^- et 8,0 mmol d'ions Fe^{2+} en milieu acide (ions H^+ en excès) ; la transformation, totale, a pour équation $\text{MnO}_4^- + 5 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{H}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$. Déterminer l'avancement maximal et le réactif limitant. Quelle est la couleur du mélange final ?

Exercice 2 La teinture d'iode : deux méthodes de dosage

6 pts ●●○○

La teinture d'iode est un antiseptique contenant du diiode I_2 dissous. Son étiquette indique 5 % de diiode, soit une concentration en masse $c_{m,\text{réf}} = 50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. On dilue la teinture cent fois : on obtient la solution D, jaune-orangé, que l'on dose par deux méthodes.

■ **DONNÉES** Masse molaire en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: I : 126,9 • une solution qui absorbe surtout dans le bleu (430 nm à 490 nm) paraît jaune-orangé • le diiode est jaune à brun (bleu foncé avec l'empois d'amidon) ; les autres espèces rencontrées sont incolores

Partie A — Dosage par étalonnage

On mesure, à 470 nm, l'absorbance de solutions étalons de diiode (figure 1), puis celle de D : $A_D = 1,17$.

- 2.1 Pourquoi travaille-t-on à une longueur d'onde voisine de 470 nm ? Justifier à l'aide de la couleur de D.
- 2.2 La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ? Déterminer le coefficient k de la relation $A = k c$.
- 2.3 En déduire la concentration c_D en diiode de D, puis la concentration en masse de la teinture.

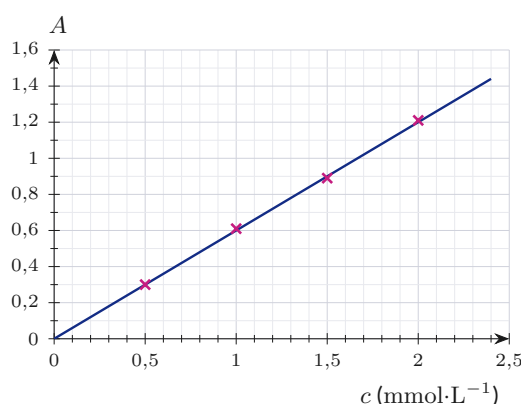


Figure 1 — Droite d'étalonnage à 470 nm

Partie B — Dosage par titrage

On titre $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de D par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $c_T = 2,00 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, en ajoutant de l'empois d'amidon peu avant l'équivalence : $V_E = 19,6 \text{ mL}$. Couples : $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^{-}(\text{aq})$ et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$.

- 2.4 Écrire l'équation de la réaction support. Quel changement de couleur observe-t-on à l'équivalence ?
- 2.5 Établir la relation à l'équivalence et calculer la concentration en diiode de D, puis la concentration en masse de la teinture.
- 2.6 Comparer les résultats des deux méthodes entre eux et avec l'étiquette (écarts relatifs). Pourquoi a-t-il fallu diluer la teinture avant la mesure d'absorbance ?

Exercice 3 Un dégriseur pour le bois

5 pts ●●○

Pour redonner sa teinte claire à un bois grisé, on le frotte avec une solution d'acide oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Celui-ci est vendu sous forme de cristaux d'acide oxalique dihydraté $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, de pureté annoncée « 99 % minimum ». Pour la contrôler, on dissout $m = 0,630 \text{ g}$ de cristaux dans une fiole jaugée de $100,0 \text{ mL}$ (solution S). On prélève $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de S, on ajoute de l'acide sulfurique, on chauffe vers 60°C et on titre par une solution de permanganate de potassium de concentration $c_T = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La teinte rose persiste à partir de $V_E = 9,95 \text{ mL}$.

■ **DONNÉES** Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: H : 1,0 ; C : 12,0 ; O : 16,0 • Volume molaire des gaz à 20°C : $V_m = 24,0 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$

- 3.1 Les couples mis en jeu sont $\text{MnO}_4^{-}(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ et $\text{CO}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$. Montrer que l'équation de la réaction support s'écrit $2 \text{MnO}_4^{-}(\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) + 6 \text{H}^{+}(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 10 \text{CO}_2(\text{g}) + 8 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
- 3.2 À température ambiante, la décoloration de chaque goutte de solution titrante est très lente. Pourquoi chauffe-t-on ? Quelle erreur commettrait-on sur V_E en titrant à froid, trop vite ?
- 3.3 Dresser le tableau d'avancement à l'équivalence et en déduire la relation $\frac{n_0}{5} = \frac{c_T V_E}{2}$, où n_0 est la quantité d'acide oxalique dans la prise d'essai.
- 3.4 Calculer la masse molaire de l'acide oxalique dihydraté, puis la pureté des cristaux. L'indication du fabricant est-elle vérifiée ?
- 3.5 Quel volume de dioxyde de carbone (supposé entièrement dégagé, volume mesuré à 20°C) s'est formé à l'équivalence ?

Exercice 4 Simuler un titrage en Python

5 pts ●●●○

On titre une prise d'essai contenant $n_0 = 1,0 \times 10^{-3}$ mol d'ions fer(II) par une solution de permanganate de potassium de concentration $c_T = 2,0 \times 10^{-2}$ mol·L⁻¹ (réaction support de l'exercice 1). La fonction ci-dessous, incomplète, renvoie les quantités de matière (en mol) des ions Fe²⁺, MnO₄⁻ et Fe³⁺ présents dans l'erlenmeyer après l'ajout d'un volume V (en L) de solution titrante.

■ **DONNÉES** Les ions permanganate MnO₄⁻ sont violets; les autres espèces rencontrées sont incolores ou très peu colorées

```

1 def composition(V, n0, cT):
2     VE = n0 / (5 * cT)
3     if V <= VE:
4         x = cT * V
5     else:
6         x = ...
7     nFe2 = n0 - 5 * x
8     nMnO4 = cT * V - x
9     nFe3 = ...
10    return nFe2, nMnO4, nFe3
11
12 print(composition(0.005, 1.0e-3, 2.0e-2))
13 print(composition(0.015, 1.0e-3, 2.0e-2))

```

4.1 Que représente x ? Que calcule la ligne 2 ? Justifier la ligne 4.

4.2 Compléter les lignes 6 et 9.

4.3 Indiquer les valeurs (arrondies) affichées par les lignes 12 et 13, puis la couleur du mélange dans chaque cas.

4.4 La figure 2 représente les valeurs renvoyées par la fonction complétée pour une autre prise d'essai et une autre solution titrante. Identifier chaque courbe, lire n_0 et le volume équivalent, puis en déduire la concentration c_T utilisée.

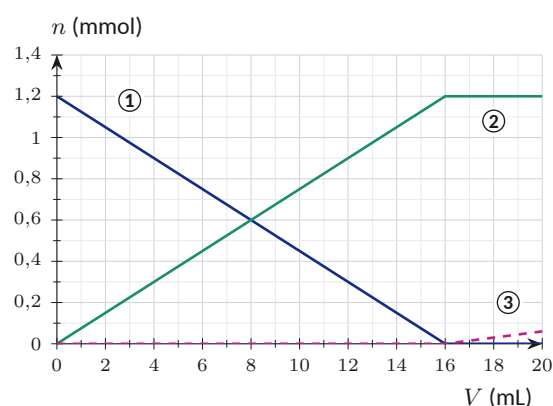


Figure 2 — Tracé des valeurs renvoyées

4.5 On utilise par erreur une solution titrante deux fois plus concentrée. Comment sont modifiés le volume équivalent et les valeurs affichées par la ligne 12 ?

4.6 Écrire les lignes à ajouter pour que la fonction renvoie aussi la quantité d'ions Mn²⁺.