

Exercices supplémentaires : Titrages

Exercice 1 Dosage colorimétrique: titrage de l'acide oxalique par les ions permanganate

En solution aqueuse, l'acide oxalique est aussi le **réducteur** du couple $\text{CO}_{2(g)} / \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_{2(aq)}$.

Lors du dosage d'un volume $V_2 = 25,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de cet acide, l'équivalence est atteinte après addition d'un volume $V_E = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse acidifiée de permanganate de potassium de concentration molaire $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 1) Faire un schéma du montage. Qu'utilise-t-on pour prélever l'acide oxalique ?
- 2) La solution aqueuse de permanganate de potassium est une solution violette obtenue par mise en solution de permanganate de potassium solide $\text{KMnO}_{4(s)}$. Ecrire l'équation de dissolution de ce composé ionique dans l'eau.
- 3) Ecrire les demi-équations redox à partir des couples proposés puis retrouver l'équation de la réaction du dosage :
$$2\text{MnO}_4^-(aq) + 5\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2(aq) + 6\text{H}^+(aq) \rightarrow 2\text{Mn}^{2+}(aq) + 10\text{CO}_{2(g)} + 8\text{H}_2\text{O}$$
- 4) Comment peut-on repérer ici le volume équivalent ?
- 5) Établir le tableau donnant l'évolution du système à l'équivalence. En déduire la relation entre la quantité de matière d'acide n_2 et la quantité de matière n_1 d'ions permanganate versés **à l'équivalence**.
- 6) Quelle est la concentration molaire de cette solution acide ?
- 7) Cette solution a été obtenue en versant, dans une fiole jaugée de volume $V_3 = 100 \text{ mL}$, une masse m_3 de l'acide, puis de l'eau jusqu'au trait de jauge. Déterminer la masse m_3 .

Données : Couple : *ion permanganate* $\text{MnO}_4^-(aq) / \text{Mn}^{2+}(aq)$ *ion manganèse*

Les ions manganèse(II) $\text{Mn}^{2+}(aq)$ sont incolores.

Masses molaires (en g.mol^{-1}) : $M_H = 1,00$; $M_C = 12,0$; $M_O = 16,0$

Exercice 2 : Titrage du vinaigre

Le vinaigre contient de l'acide acétique CH_3COOH en solution aqueuse.

Afin de déterminer la concentration molaire C_0 en acide acétique du vinaigre du commerce, on prépare une solution diluée 100 fois de concentration C_A .

On prélève ensuite $V_A = 10,0 \text{ mL}$ de cette solution diluée que l'on dose par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration $C_B = 10 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

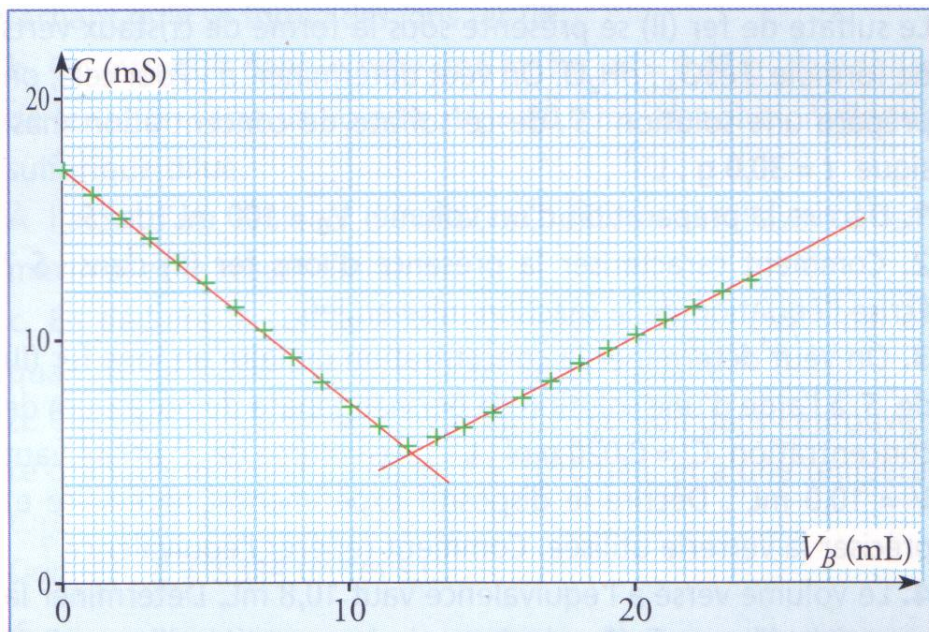
Le volume de réactif titrant (hydroxyde de sodium) versé à l'équivalence vaut $V_{BE} = 9,7 \text{ mL}$.

- 1) Identifier les deux couples acido-basiques mis en jeu dans ce titrage et écrire l'équation de la réaction.
- 2) Expliquer à quoi correspond l'équivalence.
- 3) Le titrage est suivi par une mesure de la conductivité de la solution dosée.
- 4) Expliquer pourquoi la conductivité augmente doucement du début du titrage jusqu'à l'équivalence.
- 5) Expliquer pourquoi la conductivité augmente fortement après l'équivalence.
- 6) En utilisant un tableau d'avancement simplifié, trouver la relation entre la quantité de matière d'acide acétique titrée n_A et la quantité de matière d'hydroxyde de sodium versé n_B à l'équivalence ?
- 7) Calculer la concentration en acide acétique C_A de la solution de vinaigre diluée.
- 8) En déduire la concentration C_0 en acide acétique du vinaigre commercial.

Exercice 3 : Dosage d'un détartrant

On veut déterminer la concentration en acide chlorhydrique d'un détartrant. Pour cela, on dilue ce détartrant 200 fois. On prélève $V_a = 100,0$ mL de la solution diluée S_a obtenue, on ajoute en agitant progressivement une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 0,096 \text{ mol.L}^{-1}$

On mesure la conductance de la solution obtenue et on obtient la courbe ci-dessous.



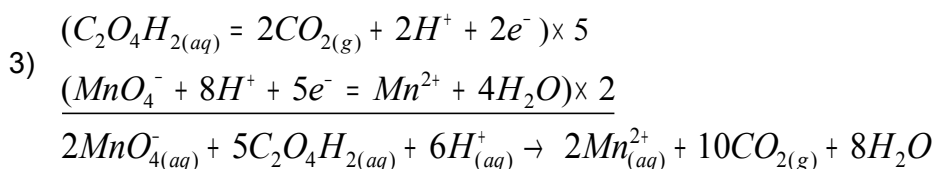
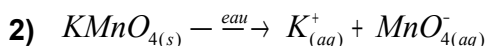
- 1) Comment réaliser la dilution du détartrant (matériel) ?
- 2) Représenter le dispositif expérimental nécessaire au dosage.
- 3) Quelle est la réaction de dosage ? Ecrire son équation.
- 4) Justifier qualitativement l'évolution de la conductance au cours du dosage.
- 5) Définir l'équivalence de ce dosage. Comment la repère-t-on ici ?
- 6) Établir le tableau donnant l'évolution du système à l'équivalence en fonction de l'avancement x .
- 7) Quelle(s) relation(s) littérale(s) peut-on écrire à l'équivalence ?
- 8) Déterminer le volume versé à l'équivalence.
- 9) En déduire la concentration C_a des ions oxonium dans la solution diluée S_a , puis la concentration en acide chlorhydrique du détartrant (en respectant le bon nombre de chiffres significatifs !)

Correction

Remarque : cette correction est donnée à titre indicatif, et ne doit pas être reproduite à l'identique en évaluation (certains résultats non justifiés ici doivent l'être systématiquement en contrôle.)

Exercice 1 : Dosage colorimétrique: titrage de l'acide oxalique par les ions permanganate

1) cf cours.



4) Le volume équivalent est repéré lorsque la couleur violette des ions permanganate persiste dans le bécher.

5)

	$2\text{MnO}_{4(aq)}^{-} + 5\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_{2(aq)} + 6\text{H}_{(aq)}^{+} \rightarrow 2\text{Mn}_{(aq)}^{2+} + 10\text{CO}_{2(g)} + 8\text{H}_2\text{O}$					
Etat initial (mol) $x_i = 0$	$n_1 = C_1 V_{eq}$	$n_2 = C_2 V_2$	excès	0	0	bcp
Etats intermédiaires $x_i < x < x_{max}$	$n_1 - 2x$	$n_2 - 5x$	excès	$2x$	$10x$	bcp
Etat final $x = x_{max}$	$n_1 - 2x_{max}$	$n_2 - 5x_{max}$	excès	$2x_{max}$	$10x_{max}$	bcp

A l'équivalence, $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ et MnO_4^{-} sont tous les deux réactifs limitants, leurs quantités de matière sont donc nulles dans l'état final.

$$\begin{aligned} n_{\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2}^f &= n_2 - 5x_{max} = 0 & x_{max} &= \frac{n_2}{5} \\ n_{\text{MnO}_4^{-}}^f &= n_1 - 2x_{max} = 0 & \text{donc} & \\ & & x_{max} &= \frac{n_1}{2} \end{aligned}$$

On en déduit que $\frac{n_2}{5} = \frac{n_1}{2}$

$$6) \text{ On en déduit que : } \frac{C_2 V_2}{5} = \frac{C_1 V_{eq}}{2} \Rightarrow C_2 = \frac{5}{2} \times \frac{C_1 V_{eq}}{V_2} = \frac{5}{2} \times \frac{1,00 \cdot 10^{-1} \times 10,0 \cdot 10^{-3}}{25,0 \cdot 10^{-3}} = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$7) C_2 = \frac{n_3}{V_3} = \frac{m_3}{M_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2} \times V_3}$$

$$m_3 = C_2 \cdot M_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2} \cdot V_3 = 1,00 \cdot 10^{-1} \times (2 \times 12 + 4 \times 16 + 2 \times 1) \times 100 \cdot 10^{-3} = \mathbf{0,90g}$$

(plus grande précision impossible avec une balance ordinaire)

Exercice 2 : Titrage du vinaigre (correction)

- 1) Couples acido-basiques mis en jeu : $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ et $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$.
- 2) Demi-équations : $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$
 $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$
- 3) Equation : $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
- 4) A l'équivalence, les ions HO^- versés ont consommé entièrement les molécules d'acide acétique du départ.
- 5) Jusqu'à l'équivalence, la solution gagne des ions (CH_3COO^- et Na^+) et perd une molécule neutre, la conductance augmente donc.
- 6) Après l'équivalence, la solution gagne des ions HO^- et Na^+ , la conductance augmente plus qu'avant car les ions HO^- ont une bonne conductivité ionique.
- 7) A l'équivalence, on a $n_A = n_B$ d'où $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE}$.
- 8) Donc $C_A = C_B \cdot V_{BE} / V_A = 10 \cdot 10^{-3} \times 9,7 / 10 = 9,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- 9) Comme la solution commerciale a été diluée 100 fois, $C_0 = C_A \cdot 100 = 9,7 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice 3 : Dosage d'un détartrant (correction)

- 1) On réalise la dilution du détartrant en prélevant, à l'aide d'une pipette jaugée, 1 mL de détartrant que l'on dilue dans une fiole jaugée de 200mL avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- 2) Voir le cours
- 3) La réaction du dosage est une réaction acido-basique entre les ions oxonium de l'acide et les ions hydroxydes de la base : $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
- 4) Voir cours
- 5)

	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	+	$\text{HO}^-_{(\text{aq})}$	→	$2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
Etat initial (mol) $x_i = 0$	$n_0 (\text{H}_3\text{O}^+) = C_a V_a$		$n_0 (\text{HO}^-) = C_b V_b$		excès
Etats intermédiaires $x_i < x < x_{\text{max}}$	$n_0 (\text{H}_3\text{O}^+) - x$		$n_0 (\text{HO}^-) - x$		excès
Etat final $x = x_{\text{max}}$	$n_0 (\text{H}_3\text{O}^+) - x_{\text{max}}$		$n_0 (\text{HO}^-) - x_{\text{max}}$		excès

- 6) L'équivalence est atteinte lorsque l'on change de réactif limitant (les deux réactifs sont alors tous les deux limitants), c'est à dire lorsque les deux réactifs titré et titrant ont été totalement consommés. La conductance est minimale.

$$7) n_0 (\text{H}_3\text{O}^+) - x_{\text{max}} = 0 \text{ et } n_0 (\text{HO}^-) - x_{\text{max}} = 0 \text{ d'où } C_a V_a = C_b V_{eq} \Rightarrow C_a = \frac{C_b V_{eq}}{V_a}$$

- 8) $V_E = 12,2 \text{ mL}$ (3 chiffres significatifs en précision du dosage)

$$9) C_a = \frac{0,096 \times 12,2}{100} = 0,0117 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$= 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

On en déduit la concentration dans le

$$C_{\text{détartrant}}^{\text{H}_3\text{O}^+} = 2,3 \text{ mol.L}^{-1}$$

(2 chiffres significatifs seulement d'après l'énoncé)

