

Titrages

-  Difficulté d'analyse et compréhension, initiative requise ;
-  Difficulté technique et calculatoire ;
-  Exercice important.

Flasher ou cliquer
pour accéder
au corrigé



Se préparer

Applications de cours

Ces applications de cours sont des briques élémentaires des raisonnements à mener dans les exercices : les maîtriser est incontournable. Elles sont toutes traitées de manière exhaustive dans le cours.

C5.1 - On fait réagir un volume V_0 d'une solution contenant des ions hypochlorite ClO^- (couple redox ClO^-/Cl^-) en concentration C_0 inconnue avec un excès d'iodure de potassium (couple I_2/I^-). On dose ensuite le diiode formé par une solution de thiosulfate de sodium (couple $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration C connue. Écrire les équations des deux réactions mises en jeu, puis établir l'expression de la concentration C_0 en fonction du volume équivalent V_E .

C5.2 - On prélève un volume V_0 d'une solution contenant des ions Ca^{2+} de concentration C_0 inconnue, que l'on fait réagir avec un volume V' d'une solution d'oxalate d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) à la concentration C' apportée en excès, ce qui forme un précipité d'oxalate de calcium $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{(s)}$. Après avoir éliminé le précipité par filtration, on titre l'excès d'ions oxalate restant dans le milieu par une solution de permanganate de potassium à la concentration C (couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ et $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). Écrire les équations des deux réactions mises en jeu, puis établir l'expression de la concentration C_0 en fonction du volume équivalent V_E .

C5.3 - On titre $V_0 = 10 \text{ mL}$ d'un mélange d'acide éthanoïque à la concentration C_1 et de chlorure d'ammonium à la concentration C_2 par de la soude à la concentration $C = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On observe deux sauts de pH pour des volumes de soude versés égaux à 8 et 13 mL. On donne $\text{p}K_{\text{a}1}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ et $\text{p}K_{\text{a}2}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$. Écrire les réactions des titrage mis en jeu, et justifier qu'ils sont successifs. Lequel a lieu en premier ? En déduire les concentrations C_1 et C_2 .

C5.4 - L'acide tartrique, noté symboliquement H_2T , est un diacide de $\text{p}K_{\text{a}}$ successifs 3,0 et 4,3. On titre un volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ d'acide tartrique de concentration inconnue C_0 par de la soude à la concentration $C = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La courbe de suivi pH-métrique fait apparaître un unique saut pour $V_E = 12 \text{ mL}$. Écrire les réactions des titrages mis en jeu, expliquer pourquoi un seul saut de pH est observable, puis déterminer la concentration C_0 .

Le critère de succession sous la forme $K_1/K_2 > 10^4$ ou $\Delta\text{p}K_{\text{a}} > 4$ est à connaître et à utiliser sans démonstration.

Cahier d'Entraînement



Le *Cahier d'Entraînement* est un projet collaboratif mené par des enseignants de CPGE, proposant aux étudiants des entraînements leur permettant de travailler en autonomie sur des techniques et « réflexes » utiles dans les exercices, en particulier calculatoires. Il est librement téléchargeable en scannant ou cliquant sur le QR-code ci-contre.

→ pour ce chapitre : rien d'intéressant.

Titrages simples

Exercice 1 : Basicité d'un béton

écrit Mines-Ponts MP-PSI 2016 |  2 |  1 | 



- ▷ *Titrage acido-basique ;*
- ▷ *Suivi conductimétrique ;*
- ▷ *Suivi pH-métrique.*

L'hydroxyde de calcium $\text{Ca(OH)}_{2(s)}$ confère à l'eau qui se trouve dans les pores du béton (solution interstitielle) un caractère fortement basique. On étudie une solution aqueuse recueillie à la surface d'un béton, modélisée par une solution contenant des ions Ca^{2+} et HO^- compte tenu de la solubilité de l'hydroxyde de calcium.

Le volume prélevé est égal à $V_0 = 100 \text{ mL}$, il est titré par une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) concentré de concentration $c = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le titrage est suivi par conductimétrie : la conductivité σ de la solution titrée est mesurée en fonction du volume V de titrant ajouté. La courbe expérimentale est présentée figure 1.

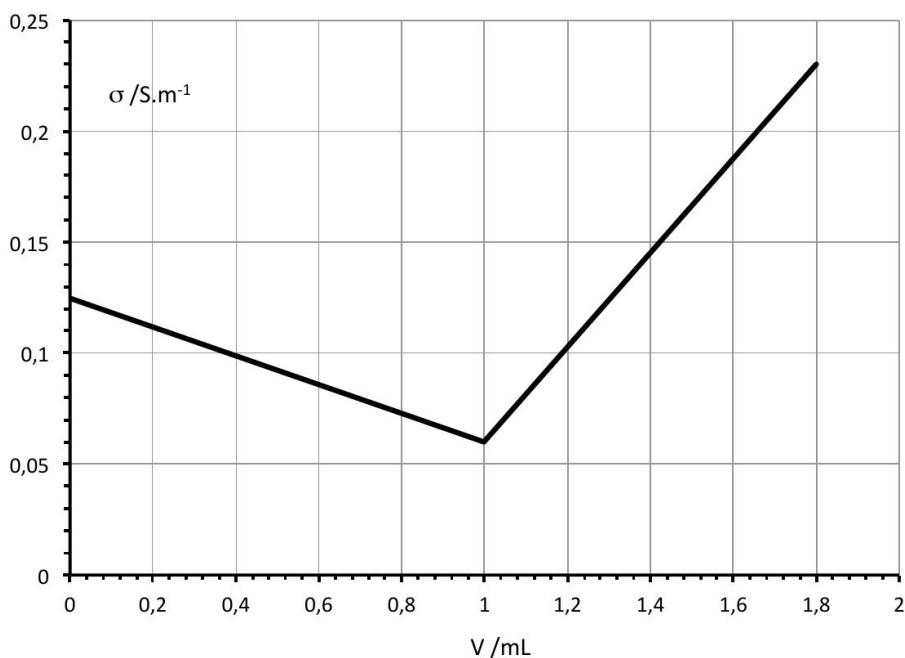


Figure 1 – Suivi conductimétrique du dosage de la solution recueillie en surface du béton.

Données : conductivités molaires ioniques Λ° en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

Ion	H_3O^+	Cl^-	HO^-
Λ°	35,0	7,6	19,8

- 1 - Écrire la réaction de titrage et indiquer la valeur de sa constante d'équilibre à 298 K.
- 2 - Quel est le pH de la solution prélevée à la surface du béton ?
- 3 - Justifier qualitativement (sans calcul) mais de façon détaillée l'allure de la courbe conductimétrique $\sigma = f(V)$ obtenue.
- 4 - Dessiner en la justifiant l'allure de la courbe qui aurait été obtenue à l'occasion d'un suivi pH-métrique. Préciser la valeur du pH au point équivalent.

Exercice 2 : Eau de piscineoral banque PT |  2 |  1

- ▷ *Titrage acido-basique ;*
- ▷ *Utilisation d'échelle ad hoc.*

Le pH de l'eau des piscines et des spas est régulé par les ions hydrogénocarbonate. Il est quantifié par le *titre alcalimétrique complet*, abrégé TAC, qui correspond au volume en mL de solution aqueuse d'acide chlorhydrique (H_3O^+ , Cl^-) à la concentration de $0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ qu'il faut ajouter à 100 mL d'eau en présence d'hélianthine pour observer un changement de coloration. Il s'exprime usuellement en °F. L'eau étudiée possède un pH de 7,2 et un TAC de 15 °F.

1 - Tracer le diagramme de prédominance des espèces $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction du pH. Identifier l'espèce qui prédomine dans l'eau étudiée.

2 - Écrire la réaction mise en jeu lors de la mesure du TAC.

3 - Expliquer avec précision comment l'équivalence du dosage est repérée.

4 - Déduire de la valeur du TAC la concentration de l'espèce prédominante.

Données :

- ▷ Zone de virage de l'hélianthine : rouge pour $\text{pH} < 3,1$, jaune pour $\text{pH} > 4,4$;
- ▷ $\text{pK}_a(\text{CO}_{2(\text{aq})}/\text{HCO}_3^-) = 6,4$; $\text{pK}_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$.

Exercice 3 : Dosage de l'eau oxygénée par manganimétrie 2 |  2 | 

- ▷ *Titrage redox ;*
- ▷ *Utilisation d'échelle ad hoc.*

L'eau oxygénée H_2O_2 a été découverte au début du XIX^e siècle par le chimiste français Pierre Thénard. Historiquement, elle servait comme source d'énergie de propulsion. Aujourd'hui, elle est principalement utilisée comme agent de blanchiment et en pharmacie pour son action antiseptique. Elle est commercialisée en solution de diverses concentrations, appelée « eau oxygénée à τ volumes ». Le titre τ de la solution est défini comme le volume exprimé en litres de dioxygène dégagé par 1 L de solution lors de sa décomposition en eau et dioxygène.

Une solution commerciale d'eau oxygénée ne doit pas être conservée trop longtemps, car elle se décompose spontanément et perd ses propriétés. Sur le plan chimique, cette décomposition s'explique par la propriété d'ampholyte d'oxydoréduction de l'eau oxygénée, qui intervient dans les couples $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$.

L'objectif de cet exercice est de déterminer le titre d'une solution d'eau oxygénée afin de déterminer s'il est encore conforme à l'étiquette. On procède par manganimétrie, c'est-à-dire en dosant une solution diluée d'eau oxygénée par des ions permanganate MnO_4^- .

Donnée : volume molaire d'un gaz à température et pression ambiantes $V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1 - Écrire la réaction de décomposition spontanée de l'eau oxygénée.

2 - Écrire la réaction de titrage entre les ions permanganate et l'eau oxygénée. Proposer une méthode pouvant permettre de repérer l'équivalence.

Partant d'une solution commerciale à 110 volumes, on prépare une solution S en diluant 20 fois (concentration c_S). Dans un bécher, on place $V_S = 1,0 \text{ mL}$ de solution S , 10 mL d'acide sulfurique concentré et 10 mL d'eau distillée. Le contenu du bécher est dosé par une solution de permanganate de potassium de concentration $c_0 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On mesure un volume équivalent $V_E = 8,0 \text{ mL}$.

3 - Quel est le rôle de l'acide sulfurique ? de l'eau distillée ? Modifient-ils le résultat du dosage ?

4 - Décrire le protocole expérimental de dilution pour préparer 100 mL de solution S . Quel est l'intérêt de préparer un tel volume de solution pour n'en prélever que $V_S = 1 \text{ mL}$?

5 - Déterminer la concentration c_S de la solution S .

6 - En déduire la concentration molaire puis le titre de la solution commerciale. Est-elle encore conforme à l'étiquette ?

Exercice 4 : Dosage de Mohr

3 | ✎ 2



- ▷ *Titrage par précipitation ;*
- ▷ *Indicateur coloré.*

Le dosage de Mohr est une méthode permettant de titrer une solution d'ions chlorure. On introduit dans un bêcher un volume $V_0 = 40 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure de sodium de concentration attendue $C_0 \simeq 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Afin de vérifier cette valeur, cette solution est titrée par une solution de nitrate d'argent, de concentration $C_1 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données : $\text{p}K_s(\text{AgCl}) = 9,8$ et $\text{p}K_s'(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12,0$.

1 - Écrire la réaction support de titrage.

2 - Montrer que la réaction de titrage débute dès la première goutte de nitrate d'argent versée¹. Une goutte délivrée par la burette a un volume d'environ 0,05 mL.

3 - Déterminer le volume équivalent attendu V_E .

Afin de repérer expérimentalement cette équivalence, on ajoute dans la solution avant le titrage quelques gouttes d'une solution incolore de chromate de sodium Na_2CrO_4 . Les ions chromate sont susceptibles de donner avec les ions Ag^+ un précipité rouge vif de chromate d'argent.

4 - Pourquoi la réaction de titrage ne permet-elle pas à elle seule de repérer l'équivalence ?

5 - Calculer la concentration C_2 en ions chromate à apporter dans la solution initiale pour que l'apparition du précipité se produise exactement à l'équivalence, et permette ainsi de la détecter avec précision. Pour simplifier, on négligera la dilution liée au volume versé depuis la burette.

6 - En quoi la précision du titrage serait-elle affectée si on introduisait au début du titrage une concentration $10 C_2$ de chromate de sodium ? une concentration $C_2/10$? Cela constitue-t-il un avantage ou un inconvénient ?

Titrages en deux étapes**Exercice 5 : Carbonate de sodium**

2 | ✎ 2 | ☰



- ▷ *Titrage acido-basique ;*
- ▷ *Titrage en deux étapes ;*
- ▷ *Titre massique.*

Le carbonate de sodium $\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}$ est un réactif qui connaît de multiples usages notamment comme régulateur de pH, par exemple dans l'agroalimentaire, le traitement des eaux, l'industrie pharmaceutique ou encore cosmétique.

Un laboratoire souhaite déterminer le titre massique t_0 d'une solution commerciale contenant du carbonate de sodium. La méthode consiste à ajouter à une solution de Na_2CO_3 une quantité connue d'acide chlorhydrique HCl suffisante pour qu'il soit apporté en excès, suivi d'un titrage de l'excès d'acide par une solution de soude NaOH. La première transformation est totale et rapide, mais dégage du CO_2 , dont les bulles affecteraient le repérage de l'équivalence, ce qui justifie de recourir à un dosage en deux étapes. Pour garantir l'absence de précipités qui viendraient perturber le dosage, une dilution préalable de la solution commerciale est nécessaire.

Le protocole suivi est le suivant :

- (1) Diluer 10 mL de la solution commerciale dans une fiole jaugée de 100 mL ;
- (2) Prélever 25 mL de solution diluée dans un erlen meyer et ajouter 50 mL d'acide chlorhydrique à $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- (3) Titrer l'excès d'acide par une solution de soude à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, qui donne $V_{3E} = 12,5 \text{ mL}$.

Donnée : masse molaire du carbonate de sodium $M = 106 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Notez que ce n'est pas évident : pour qu'un précipité apparaisse, les concentrations des ions doivent être suffisamment élevées. Cependant, c'est rarement limitant en pratique.

1 - En admettant que la dilution assure de dissoudre intégralement les solides et que les ions chlorure et sodium ne jouent aucun rôle, écrire les équations de réaction modélisant les deux étapes du titrage. On les considère totales pour la suite de l'exercice.

2 - Exprimer la concentration molaire initiale C_0 en ions carbonate en fonction du titre massique t_0 de la solution commerciale.

3 - Exprimer en fonction de C_0 notamment la quantité de matière d'ions H^+ restant dans l'érلن meyer à l'issue de la première étape.

4 - Conclure sur l'expression de t_0 en fonction de V_{3E} . Le calculer numériquement.

Exercice 6 : Engrais

2 | 2 | 2



- ▷ Titrage en deux étapes ;
- ▷ Titrage redox ;
- ▷ Titre massique.

On cherche à titrer les ions nitrate NO_3^- présents dans un engrais. Pour ce faire, sous une hotte bien ventilée, on mélange une masse $m = 400$ g d'engrais liquide, 5 mL d'acide sulfurique concentré, et $V_1 = 30,0$ mL d'une solution de sel de Mohr contenant des ions Fe^{2+} à la concentration $c_1 = 2,00 \cdot 10^{-1}$ mol · L⁻¹. Les ions Fe^{2+} sont introduits en excès. Le mélange est chauffé à 60 °C pendant 15 minutes. Il se produit alors une réaction totale (R_1) mettant en jeu les couples Fe^{3+}/Fe^{2+} et $NO_3^-/NO_{(g)}$. Les ions Fe^{2+} restants sont ensuite titrés par une solution de dichromate de potassium ($2K^+, Cr_2O_7^{2-}$) de concentration $c_2 = 2,00 \cdot 10^{-2}$ mol · L⁻¹. L'équivalence est repérée pour un volume $V_2 = 10,0$ mL de solution titrante. La réaction de titrage (R_2) met en jeu les couples $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et Fe^{3+}/Fe^{2+} .

1 - Écrire les équations des réactions (R_1) et (R_2).

2 - Exprimer littéralement et calculer numériquement la quantité de matière n_1 d'ions Fe^{2+} restant dans le mélange à l'issue de la réaction (R_1) en fonction de c_2 et V_2 .

3 - Exprimer littéralement et calculer numériquement la quantité de matière n d'ions nitrate dans l'échantillon d'engrais en fonction de n_1 , c_1 et V_1 .

4 - En déduire le pourcentage massique en ions nitrate dans l'engrais analysé.

Titrages compétitifs

Exercice 7 : Limonade

1 | 1



- ▷ Titrage acido-basique ;
- ▷ Courbes de distribution.

La limonade est une boisson contenant un acidifiant désigné par le code alimentaire européen E330 : il s'agit de l'acide citrique, triacide qui sera ici désigné sous la forme H_3A . Pour doser l'acide citrique de la limonade, le mode opératoire suivant est utilisé :

- (1) À l'aide d'une trompe à eau, dégazer environ 80 mL de limonade en créant une dépression au dessus du liquide constamment agité pendant une dizaine de minutes ;
- (2) Prélever exactement 50,0 mL de limonade et les verser dans un erlenmeyer ;
- (3) Effectuer le dosage par de la soude à 0,100 mol · L⁻¹.

1 - À quoi sert le dégazage ?

2 - Quel matériel utiliser pour prélever exactement 50,0 mL de limonade ?

Pour anticiper et comprendre l'allure de la courbe de titrage, on simule numériquement le titrage de 50 mL d'acide citrique H_3A à $5 \cdot 10^{-2}$ mol · L⁻¹ par de la soude à 0,1 mol · L⁻¹. La courbe de suivi pH-métrique simulée et le diagramme de distribution des différentes formes issues de l'acide citrique sont représentés figure 2.

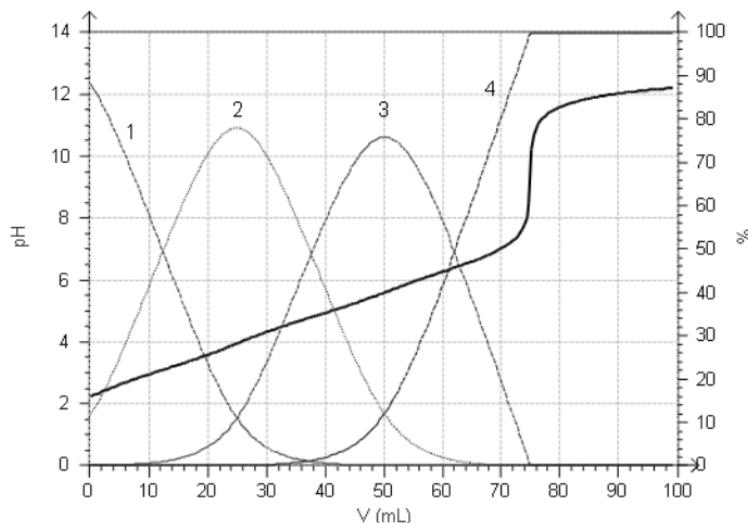


Figure 2 – Courbes de titrages simulées de l'acide citrique.

3 - Identifier les courbes 1 à 4, et en déduire les pK_a successifs de l'acide citrique.

4 - Expliquer pourquoi un seul saut de pH est observable.

5 - Le saut de pH est expérimentalement observé pour un volume $V_e = 12,2 \text{ mL}$. Écrire la condition d'équivalence et en déduire la concentration d'acide citrique dans la limonade.

Exercice 8 : Destop

2 | 2 | 2



- ▷ Titrage en deux étapes ;
- ▷ Titrages compétitifs ;
- ▷ Suivi pH-métrique ;
- ▷ Suivi conductimétrique.

Donnée : $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

Le Destop est un produit ménager utilisé pour déboucher les canalisations. Il est constitué d'une solution aqueuse de soude concentrée à laquelle on ajoute un colorant et de l'ammoniac NH_3 , dont l'odeur désagréable élimine le risque de confondre le Destop avec de l'eau. On souhaite vérifier la concentration C_1 en ammoniac du Destop indiquée par le fabricant : $C_1 = 0,35 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Dans un premier temps, le montage de la figure 3 permet d'extraire par distillation l'ammoniac contenu dans un volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de Destop puis de le dissoudre totalement dans $V_2 = 100 \text{ mL}$ d'acide chlorhydrique de concentration $C_2 \simeq 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, formant une solution notée (S).

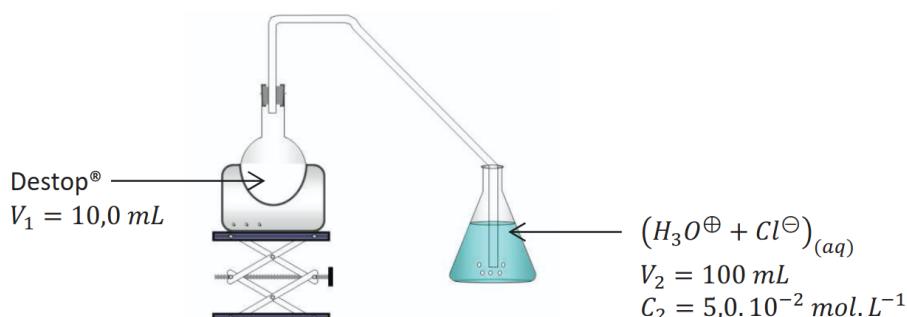


Figure 3 – Extraction de l'ammoniac du Destop.

Dans un second temps, la solution (S) est titrée par de la soude de concentration $C_3 = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le dosage est suivi simultanément par pH-métrie et conductimétrie, ce qui donne les courbes de la figure 4.

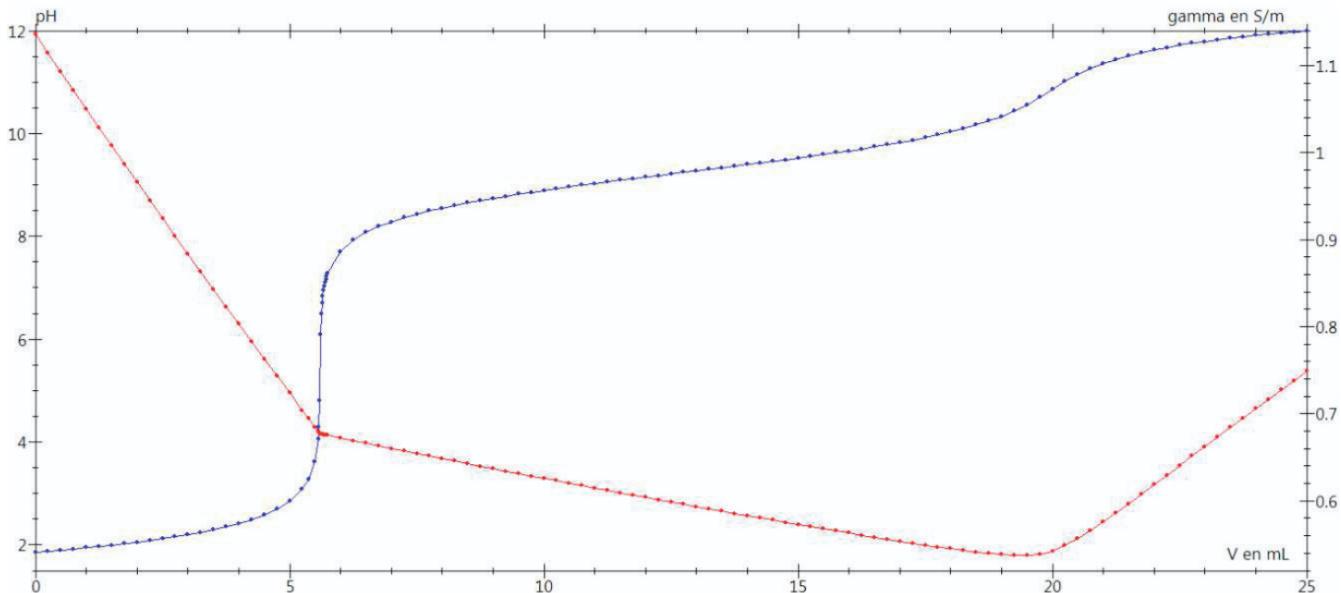


Figure 4 – Courbes de suivi du titrage de l'ammoniac dans le Destop. La conductivité de la solution est notée γ .

- 1 - Pourquoi réaliser un titrage indirect après distillation plutôt que de titrer directement l'ammoniac dans le Destop ?
- 2 - Écrire l'équation de réaction acido-basique qui a lieu dans l'rlen-meyer du montage de distillation avant le dosage. Calculer sa constante d'équilibre.
- 3 - Identifier les espèces acido-basiques présentes dans la solution (S), en supposant l'acide chlorhydrique apporté en excès. En déduire les réactions de titrage responsables des deux équivalences visibles sur la figure 4 et calculer leur constante d'équilibre. Justifier que les titrages sont successifs.
- 4 - Justifier l'allure de la courbe de conductivité. On considérera que tous les ions ont des conductivités voisines, hormis HO^- et H_3O^+ pour qui elles sont nettement supérieures.
- 5 - Retrouver la valeur du $\text{p}K_a$ du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ en utilisant la courbe de pH.
- 6 - Déterminer la concentration en ammoniac du Destop.

Exercice 9 : Or rouge

3 | ☰ 2

- ▶  *Précipitation ;*
 ▶ *Titrages compétitifs ;*
 ▶ *Suivi pH-métrique.*

On souhaite déterminer la composition d'un échantillon d'or rouge, alliage d'or et de cuivre utilisé en bijouterie. Pour ce faire, on fait réagir 1,00 g d'or rouge avec 50 mL d'une solution d'acide nitrique ($\text{H}^+ + \text{NO}_3^-$) sous vive agitation pendant 30 minutes. On observe un dégagement gazeux et la solution devient bleue.

- 1 - On admet² qu'un seul des deux métaux présents dans l'alliage réagit : lequel ? Écrire l'équation de la réaction totale qui a lieu.

- 2 - Après filtration, on pèse 750 mg de solide. En déduire la composition molaire de l'alliage.

Pour confirmer cette valeur, on dose 20,0 mL de la solution obtenue par de la soude à $0,400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On obtient la courbe de dosage de la figure 5.

- 3 - Identifier les deux réactions qui se produisent et l'ordre théorique dans lequel elles devraient avoir lieu. Montrer que la réaction attendue ne peut en réalité pas avoir lieu dès le début du titrage.

- 4 - Déterminer les concentrations en Cu^{2+} et H^+ dans la solution titrée.

2. On pourra le montrer dans le cours sur l'oxydoréduction

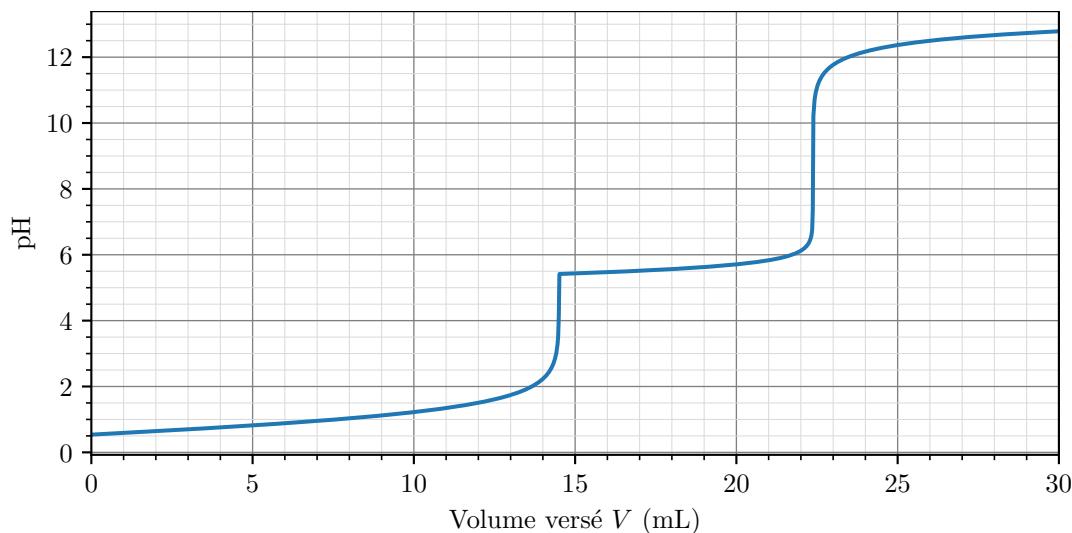


Figure 5 – Courbe de suivi pH-métrique du titrage de l'or rouge dissout.

- 5 - En déduire la fraction molaire en cuivre de l'alliage, et vérifier la cohérence avec la valeur trouvée pour l'or.
- 6 - Déterminer la concentration de la solution d'acide nitrique utilisée pour dissoudre l'échantillon.
- 7 - Montrer qu'il est possible de retrouver le pK_s de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ à partir d'un point bien choisi de la courbe de titrage.

Données :

- ▷ couples d'oxydoréduction : $\text{Au}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Au}_{(\text{s})}$, $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$ et $\text{NO}_{3(\text{aq})}^-/\text{NO}_{(\text{g})}$;
- ▷ masses molaires : $M_{\text{Au}} = 197,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- ▷ produit de solubilité : $pK_s(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 18,5$;
- ▷ produit ionique de l'eau : $pK_e = 14$.