

## TD SA1 : Dosages et titrages

## Etudes de dosages

## Exercice 1: Dosage du lugol



Le Lugol est un antiseptique couramment utilisé. Il s'agit d'une solution aqueuse de diiode. On se propose dans cet exercice de réaliser un dosage spectrophotométrique d'une solution aqueuse de diiode et de déterminer sa concentration  $S_o$ . On dispose de six solutions aqueuses de diiode de concentrations molaires apportées différentes. La mesure de l'absorbance  $A$  de chaque solution a été réalisée avec un spectrophotomètre UV-visible réglé à la longueur d'onde  $\lambda = 500$  nm. Parmi les espèces chimiques présentes le diiode est la seule espèce qui absorbe à 500 nm. La cuve utilisée fait 1 cm de longueur.

On réalise les mesures suivantes :

Solution	1	2	3	4	5	6
Concentration ( $10^{-3}$ mol · L <sup>-1</sup> )	0,58	1	2,5	5,0	7,5	10
Absorbance	0,16	0,28	0,52	0,63	1,3	1,9

- On dispose initialement d'une solution à  $0,01$  mol · L<sup>-1</sup> de diiode. Proposer un protocole pour préparer les solutions 1 à 6.
- Justifier le choix de la longueur d'onde de travail du spectrophotomètre.
- Rappeler la loi de Beer-Lambert et ses conditions d'application.
- On détermine l'absorbance de la solution de lugol dix fois diluée :  $A = 1,00$ .
  - Pourquoi a-t-on dilué la solution commerciale ?
  - Déterminer la concentration de diiode dans la solution commerciale ainsi que le coefficient d'absorption molaire du diiode..

## Exercice 2: Teneur en cuivre d'une pièce de 5 centimes



On cherche à déterminer la teneur en cuivre d'une pièce de 5 centimes, dont la masse est 3,93 g. Pour cela, on dissout la pièce avec 20 mL d'acide nitrique à  $7$  mol · L<sup>-1</sup>. On dilue la solution  $S_1$  ainsi obtenue par 5 pour obtenir la solution  $S_2$  de volume 100 mL. Ces deux solutions contiennent alors des ions  $\text{Cu}^{2+}$  colorés. Pour déterminer la concentration de ces ions, on réalise une courbe d'étalonnage spectrophotométrique à 800 nm dans une cuve de 1 cm. On réalise les mesures suivantes :

Solution	1	2	3	4	5	$S_2$
Concentration ( $10^{-2}$ mol · L <sup>-1</sup> )	0,395	0,797	1,63	3,25	4,74	?
Absorbance	0,055	0,121	0,231	0,452	0,649	0,575

Données :

$$M_{\text{Cu}} = 63,55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad M_{\text{NO}_3} = 62,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- On dispose initialement de nitrate de cuivre II solide  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Proposer un protocole pour préparer les solutions 1 à 5.
- Justifier le choix de la longueur d'onde de travail du spectrophotomètre.
- Rappeler la loi de Beer-Lambert et ses conditions d'application.
- Pourquoi a-t-on dilué la solution commerciale ?
- Déterminer la concentration de cuivre dans la  $S_2$  ainsi que le coefficient d'absorption molaire du cuivre.
- En déduire la teneur massique en cuivre dans la pièce de 5 centimes.

**Exercice 3: Concentration d'une solution injectable contre l'hypocalcémie** ■■■□□

L'hypocalcémie, carence de l'organisme en élément calcium, peut être traitée par injection intraveineuse d'une solution de chlorure de calcium ( $\text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+}$ ;  $2\text{Cl}_{(\text{aq})}^{-}$ ). Un dosage conductimétrique est mis en œuvre afin de déterminer la concentration en soluté apporté de la solution injectable. On dispose de solutions étalons  $S_i$  de concentrations en soluté apportées connues  $C_i$ . Les résultats des mesures sont comprises dans ce tableau :

Solution	1	2	3	4	5	6
Concentration ( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	3,7	4,1	5,9	7,9	9,9	12,6
Conductance G (mS)	14,8	16,1	26,6	35,8	49,9	62,1

- 1) Rappeler la définition de la conductance et préciser de quels paramètre dépend cette grandeur.
- 2) Déterminer la concentration de la solution injectable sachant que sa conductance est de 1,5 mS, une fois qu'elle a été diluée 90 fois.

**Exercice 4: Contrôle qualité d'une solution de glucose** ■■■□□

Dans le commerce, on peut trouver des solutions aqueuses de glucose pour perfusion en cas de déshydratation ou d'hypoglycémie. Le glucose de formule brute  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  est un sucre monosaccharide (encore appelé ose). Le stéréoisomère naturel du glucose est le D-Glucose. Le pouvoir rotatoire spécifique du D-glucose pour la raie D du sodium et pour une température de  $20^\circ\text{C}$  est  $[\alpha]_G = 0,527^\circ \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ . Dans le cadre d'un contrôle qualité, un technicien de laboratoire doit vérifier, par polarimétrie, la valeur du pourcentage massique d'une solution aqueuse glucosée  $S_0$  dont l'emballage indique :  $5,00 \pm 0,20\%$ .

- 1) Donner l'expression littérale de la loi de Biot pour la solution étudiée. Préciser la signification de chacun des termes et leur unité dans le système international.
- 2) Une solution aqueuse de D-glucose est-elle dextrogyre ou lévogyre ? Justifier.
- 3) Pour vérifier la valeur du pouvoir rotatoire spécifique du D-glucose, ce technicien place dans un tube polarimétrique de longueur  $l = 20,0$  cm des solutions aqueuses de D-glucose de concentrations connues. Il mesure leur pouvoir rotatoire  $\alpha$  avec un polarimètre de Laurent, à  $20^\circ\text{C}$  pour la raie D du sodium. Ses résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

$[G]$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	0	20,0	40,0	60,0	80,0	100,0
$\alpha$ ( $^\circ$ )	0	2,12	4,22	6,31	8,42	10,56

- a) Montrer que la loi de Biot est vérifiée pour cette série de mesures.
  - b) En déduire la valeur expérimentale du pouvoir rotatoire spécifique et la comparer à la valeur donnée.
- 4) Afin de déterminer la concentration de la solution  $S_0$  à contrôler, le technicien mesure, dans les mêmes conditions expérimentales que dans la question précédente, son pouvoir rotatoire : il trouve  $\alpha_{S_0} = 5,10^\circ$ .
    - a) À partir de cette valeur, déterminer la concentration massique  $C_m$  de cette solution glucosée  $S_0$ .
    - b) Déterminer le pourcentage massique en glucose de la solution de glucose étudiée, en considérant que la densité de la solution n'est pas modifiée par la présence de glucose.
    - c) La concentration annoncée est-elle validée ?

**Exercice 5: Etude du miel** ■■■□□

Le miel provient de la transformation, par les abeilles butineuses, du nectar qu'elles prélèvent sur les fleurs. Le nectar est une solution aqueuse très concentrée de saccharose, qui sous l'action d'une enzyme, l'invertase, donne du glucose et du fructose. Le saccharose, le glucose et le fructose sont des substances optiquement actives. Le pouvoir rotatoire spécifique du saccharose à  $20^\circ\text{C}$  est  $[\alpha]_D = +0,665^\circ \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  et celui du glucose est  $[\alpha]_G = +0,527^\circ \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ . Des solutions de différentes concentrations en fructose

sont introduites dans un tube polarimétrique de longueur  $l = 20,0$  cm. On mesure leur pouvoir rotatoire  $\alpha$  et on obtient le tableau de résultats suivant :

$[F]$ ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	0	20,0	40,0	60,0	80,0	100,0
$\alpha$ ( $^\circ$ )	0	-3,68	-7,42	-11,07	-14,68	-18,43

- 1) Donner l'expression littérale de la loi de Biot pour la solution étudiée. Préciser la signification de chacun des termes et leur unité dans le système international.
- 2) Le nectar est-il dextrogyre ou lévogyre ? Justifier la réponse.
- 3) Montrer que la loi de Biot est vérifiée dans les expériences réalisées et déterminer pouvoir rotatoire spécifique du fructose.
- 4) Le miel étudié est un mélange contenant notamment  $441 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  de glucose et  $540 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  de fructose.
  - a) Donner l'expression littérale de la loi de Biot pour ce mélange et déterminer la valeur attendue de l'angle de déviation dans cuve de 20 cm.
  - b) Conclure sur le caractère dextrogyre ou lévogyre du miel et justifier le terme d'inversion du saccharose associé à la transformation du nectar en miel.

## Etudes de titrages

### Exercice 6: Titrage acido-basique du vinaigre



On souhaite déterminer l'acidité d'un vinaigre. Celui-ci est assuré par l'acide éthanóique (ou acide acétique) en solution aqueuse. Le degré d'acidité d'un vinaigre est exprimé en  $^\circ$  et représente le pourcentage en masse d'acide éthanóique dans le vinaigre. Le vinaigre étudié est à  $8^\circ$ . Le titrage de 10 mL de vinaigre est réalisé par de la soude à  $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La réaction de titrage est :



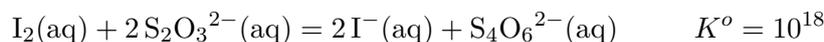
#### Données :

- Masse molaire de l'acide éthanóique :  $M = 60,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
  - Densité de l'acide éthanóique :  $d_{\text{AcOH}} = 1,05$
  - Densité du vinaigre :  $d_{\text{vin}} = 1,01$
- 1) Justifier que la réaction de titrage est bien adaptée.
  - 2) Déterminer la concentration initiale attendue en acide éthanóique dans le vinaigre.
  - 3) Justifier que le vinaigre doit être dilué par 100 pour réaliser le titrage.
  - 4) Proposer une méthode de suivi et tracer la courbe attendue associée.
  - 5) On obtient un volume équivalent de 13,7 mL.
    - a) Déterminer la concentration de l'acide acétique dans le vinaigre.
    - b) Proposer un calcul d'incertitude de type B.
    - c) Conclure.

### Exercice 7: Titrage du diiode



On titre du diiode en solution aqueuse, à environ  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  avec du thiosulfate de sodium. On titre 15 mL de solution de diiode par du thiosulfate de sodium à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le volume équivalent relevé est de 8,2 mL. La réaction associée au titrage est :



- 1) Justifier que la réaction indiquée est une réaction adaptée à un titrage.

- 2) Proposer une méthode de suivi de titrage.
- 3) Déterminer la concentration réelle de diiode en solution.
- 4) L'ensemble des groupes de la classe obtient les volumes équivalents suivants :

Groupe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$V_E$ (mL)	8,2	8,0	8,3	8,5	7,8	7,9	8,2	13,6	7,5	8,7

Déterminer l'incertitude de type A associée aux résultats de l'ensemble de la classe.

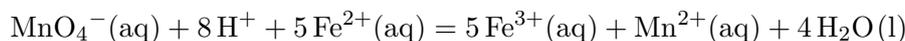
### Exercice 8: Détermination d'une formule brute



Le sel de Mohr hydraté a pour formule  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ . On se propose de déterminer la masse molaire et par conséquent la valeur de  $n$  en dosant une masse déterminée de ce composé par une solution de permanganate de potassium ( $\text{K}^+$  ;  $\text{MnO}_4^-$ ) en milieu acide. Le protocole est le suivant :

*Peser environ exactement 3 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ . Les introduire dans une fiole jaugée de 100 mL. Ajouter 50 mL d'acide sulfurique à  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Agiter. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau permutoyée. Et agiter de nouveau. Dans un bécher, introduire 10 mL de cette solution, 50 mL d'acide sulfurique à  $0,5 \text{ M}$ . Doser par la solution de permanganate de potassium à  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .*

La réaction de titrage se produisant est :



Le volume relevé à l'équivalence est de 15,1 mL. Déterminer la formule du sel de Mohr utilisé.

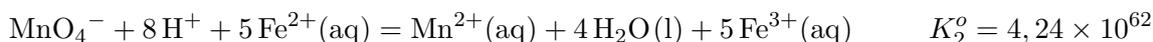
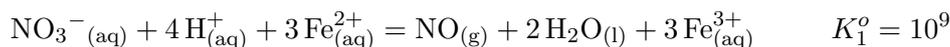
### Exercice 9: Titrage des ions nitrates



Les ions nitrates  $\text{NO}_3^-$  sont dangereux pour la santé à partir d'une consommation de 3,65 mg par kg et par jour. La législation française limite donc la teneur en nitrate des eaux de consommation à  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Il faut donc être en mesure de contrôler cette concentration. Un protocole de titrage est donné ci-dessous :

*On introduit dans cette ordure dans un erlenmeyer  $V_o = 50,0 \text{ mL}$  d'eau à analyser,  $10 \text{ mL}$  d'acide sulfurique à  $5,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $V_1 = 100,0 \text{ mL}$  d'une solution de sel de Mohr ( $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ ) à  $1,00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Après 45 min de chauffage, on titre les ions  $\text{Fe}^{2+}$  en excès par une solution de permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) à  $0,300 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le volume équivalent déterminé est de  $11,0 \text{ mL}$ .*

On indique les réactions suivantes :

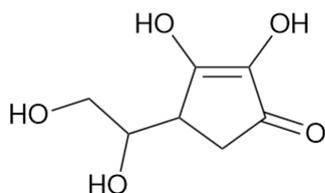
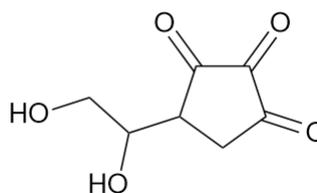


- 1) Justifier l'utilisation d'acide sulfurique dans le protocole.
- 2) Déterminer une relation entre les quantités de matière des espèces présentes avant le titrage.
- 3) Déterminer la concentration en ion nitrate dans l'eau analysée.
- 4) L'eau est-elle potable ?
- 5) Quel volume de cette eau peut boire un enfant de 35kg par jour sans danger ?

### Exercice 10: Titrage indirect de la vitamine C

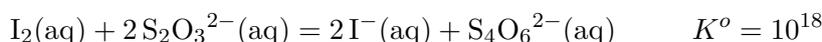


La vitamine C, de formule  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , est le nom donné à l'acide ascorbique. Elle est synthétisée par de nombreux êtres vivants, mais pas par l'être humain qui doit la trouver dans son alimentation, notamment dans les fruits. L'acide ascorbique forme un couple Ox/Red avec l'acide deshydrogénéoscorbique, notés  $\text{AsCO}/\text{AsCOH}_2$ . Les deux structures sont données ci-dessous :

(a) Acide ascorbique (AscOH<sub>2</sub>)

(b) Acide déshydrogénoscorbique (AsCO)

Dans cet exercice, on cherche à déterminer la concentration en masse en vitamine C ( $M = 176,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) dans le jus d'orange. Pour ce faire, on presse deux oranges afin d'obtenir 88,0 mL de jus. On mélange alors 10 mL de ce jus avec 15,0 mL de solution aqueuse de diiode à  $4,70 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On titre alors la solution obtenue par une solution de thiosulfate de sodium ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}; 2\text{Na}^+$ ) de concentration  $5,00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On indique les réactions suivantes :

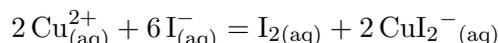


- Déterminer l'état final à l'issue de l'ajout de diiode. On fera une hypothèse sur le réactif limitant.
- Le volume équivalent mesuré est de 13,0 mL. En déduire alors la concentration en masse dans le jus d'orange étudié.

### Exercice 11: Titrage des ions cuivres



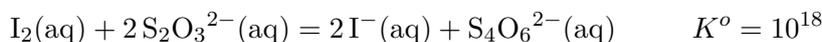
Dans cet exercice, on veut déterminer la concentration des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans une solution aqueuse. Cette concentration est attendue entre 1,0 et 10,0  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Ces ions ont une couleur bleue et réagissent avec les iodures selon la réaction, supposée quantitative :



On réalise le protocole suivant :

Verser 20,0 mL de la solution S à analyser dans un bécher. Ajouter à la spatule de l'iodure de potassium KI(s) ( $M = 166,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) tout en agitant doucement. La solution se teinte en brun et se trouble. Le trouble provient de la formation d'un précipité d'iodure de cuivre CuI(s). Continuer à ajouter lentement l'iodure de potassium jusqu'à disparition totale du précipité. La solution brune est alors limpide et prête à être titrée. On admet que l'ajout d'iodure de potassium se fait sans variation du volume de la solution. Réaliser le titrage de la solution S' obtenue par une solution de thiosulfate de sodium à  $0,0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Lorsque la solution S' devient jaune pâle, ajouter quelques gouttes d'empois d'amidon (ou de thiodène) puis poursuivre le titrage goutte à goutte jusqu'à disparition complète de la coloration bleue, qui se produit au bout de 12,0 mL.

On précise que la réaction de titrage est :



- Proposer une première méthode afin de déterminer la concentration des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans la solution S à analyser.
- Déterminer la masse minimale d'iodure de potassium à ajouter afin qu'il soit en excès lors de son ajout.
- Déduire alors la composition de la solution S' après l'ajout de l'iodure de potassium.
- Préciser en quoi la réaction de titrage est adaptée.
- Déterminer alors la concentration en ion  $\text{Cu}^{2+}$  dans la solution à analyser.
- L'ensemble des groupes de la classe obtient les volumes équivalents suivants :

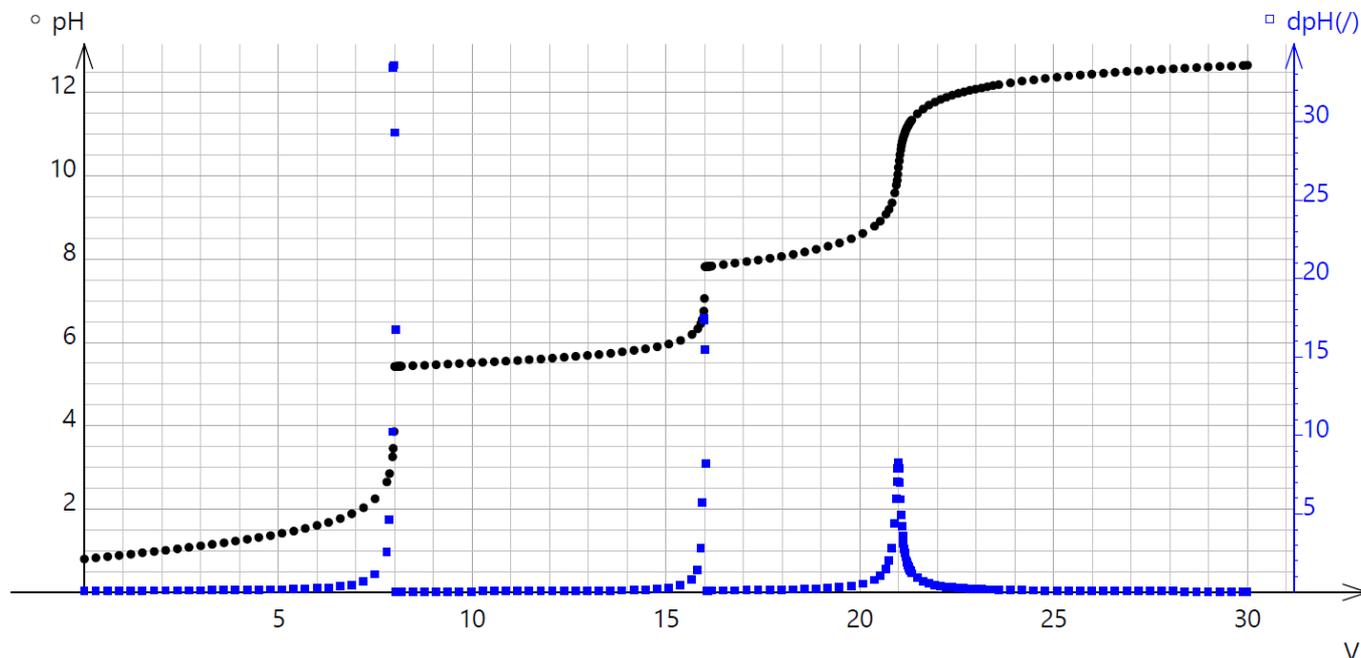
Groupe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$V_E$ (mL)	12,0	12,3	12,5	11,6	11,8	11,7	11,8	12,0	12,1	12,2

Déterminer l'incertitude de type A associée aux résultats de l'ensemble de la classe.

## Exercice 12: Titrage d'un mélange



Le graphe ci-dessous représente le dosage de  $V_p = 10,0$  mL d'une solution, mélange d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) de concentration  $C_1$ , de nitrate de cuivre (II) ( $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{NO}_3^-$ ) de concentration  $C_2$  et de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+$ ;  $\text{NO}_3^-$ ) de concentration  $C_3$  par de la soude à  $C_b = 0,100$  mol  $\cdot$  L $^{-1}$ . On précise que  $\text{HNO}_3$  est un acide fort.



Les réactions de titrages possibles sont :



- 1) Préciser, au vu des constantes de réaction, le nombre d'équivalence attendues. Commenter au regard de la courbe obtenue.
- 2) En déduire dans quel ordre se produisent les trois réactions et à quelle équivalence elles sont associées.
- 3) Déterminer alors les trois concentrations  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$ .
- 4) Proposer un calcul d'incertitude de type B pour le calcul de  $C_1$ .
- 5) On indique les résultats d'une répétition de groupes pour le 1er volume équivalent :

Groupe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$V_{E1}$ (mL)	7,7	7,9	8,3	8,2	8,0	7,8	7,6	8,1	7,3	

Proposer des incertitudes de type A pour  $C_1$ .

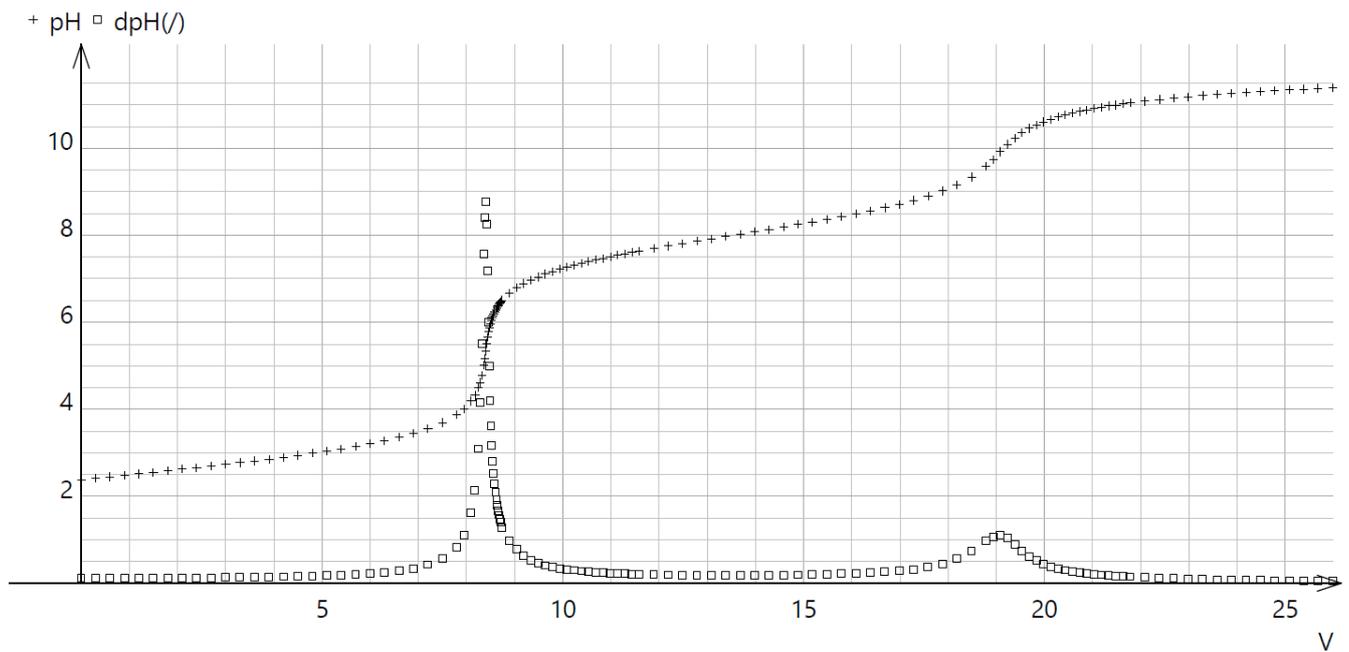
## Exercice 13: Titrage d'un mélange d'acides



Le mélange est constitué d'un mélange d'acide vanadique  $\text{H}_3\text{VO}_4$  à environ  $10^{-2}$  mol  $\cdot$  L $^{-1}$  et d'acide hypobromique à environ  $10^{-3}$  mol  $\cdot$  L $^{-1}$ . On dispose, outre de cette solution, d'une solution de soude parfaitement connue à 5 % en masse. On indique que la masse molaire de la soude vaut  $M_{\text{NaOH}} = 40,0$  g  $\cdot$  mol $^{-1}$  et la densité de la solution à 5% vaut  $d_{5\%} = 1,05$ . On précise les pKa respectifs de l'acide vanadique  $\text{H}_3\text{VO}_4$  : 2,6 - 7,9 - 11,3 et de l'acide hypobromique  $\text{HBrO}$  : 8,6

Proposer un protocole détaillé permettant de déterminer la concentration des deux acides et réaliser le compte rendu de ce TP à l'aide des données ci-dessous. On prendra soin d'étudier toute réaction chimique

mise en jeu, de justifier l'allure de la courbe, de détailler les différents calculs et d'associer le cas échéant les incertitudes.



La courbe que vous avez obtenue

Les résultats de l'ensemble des groupes de la classe sont consignés dans le tableau suivant :

Groupe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$V_{E1}$ (mL)	8,3	8,0	8,5	8,6	8,2	8,4	8,8	8,8	8,2	8,4
$V_{E2}$ (mL)	19,1	19,3	19,4	18,8	19,0	19,2	19,2	18,8	18,6	19,3