

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 ⁻¹)	0,58	1	2,5	5,0	7,5	10
Absorbance	0,16	0,28	0,52	0,63	1,3	1,9

- 1) On dispose initialement d'une solution à $0,01$ mol · L⁻¹ de diiode. Proposer un protocole pour préparer les solutions 1 à 6.

On considère des dilutions. On sait que la quantité de matière de diiode apportée par le prélèvement de la solution mère est la même que la quantité dans la solution fille à la fin. On a donc :

$$C_m V_m = C_f V_f$$

Il faut donc trouver des couples (V_m, V_f) qui permettent de trouver les bonnes concentrations en solution fille. On peut proposer :

Solution	1	2	3	4	5	6
Concentration (10^{-3} mol · L ⁻¹)	0,5	1	2,5	5,0	7,5	10
V_m (mL)	5	10	25	25	15	x
V_f (mL)	100	100	100	50	20	x

- 2) Justifier le choix de la longueur d'onde de travail du spectrophotomètre.

Il s'agit du maximum d'absorption du diiode. Cela permet de réduire les erreurs en annulant l'erreur d'ordre 1.

- 3) Rappeler la loi de Beer-Lambert et ses conditions d'application.

On a dans cet exercice :

$$A = l \epsilon_{I_2} [I_2]$$

On peut l'appliquer si l'absorbance n'est pas trop grande ($A < 1,5$) et si les espèces colorées ne sont pas trop concentrées ($A < 1,5$ mol · L⁻¹).

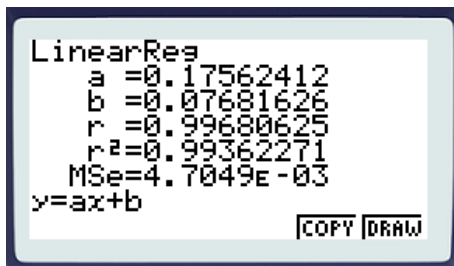
- 4) On détermine l'absorbance de la solution de lugol dix fois diluée : $A = 1,00$.

- a) Pourquoi a-t-on dilué la solution commerciale ?

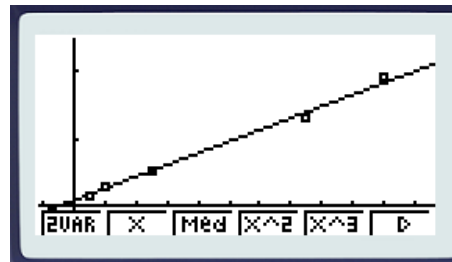
Autrement son absorbance serait en dehors de la zone de lecture du spectrophotomètre.

- b) Déterminer la concentration de diiode dans la solution commerciale ainsi que le coefficient d'absorption molaire du diiode..

On exploite les solutions étalons pour obtenir la droite d'étalonnage. Pour cela on trace la régression linéaire $A = f(C)$. On voit que la solution 4 propose un point aberrant que l'on élimine. On a donc sans ce point :



(a) La régression



(b) Le tracé

Au vu du bon accord entre le modèle et les points expérimentaux, ainsi que de la valeur du coefficient de corrélation, on peut valider le modèle. On trouve donc :

$$A = a[I_2] \text{ avec } a = 176 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et en négligeant } b$$

On peut donc identifier :

$$\epsilon_{I_2} = \frac{a}{l} = 176 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On a de plus :

$$[I_2]_L = \frac{A_L}{a} = 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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 $7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 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 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 ($10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,395	0,797	1,63	3,25	4,74	?
Absorbance	0,055	0,121	0,231	0,452	0,649	0,575

Données :

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

- 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.

On considère des dissolutions du nitrate de cuivre II. On propose d'obtenir 50 mL de chaque solution. Les masses à dissoudre sont calculées par :

$$m_i = C_i V M_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}$$

Solution	1	2	3	4	5
Concentration ($10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,395	0,797	1,63	3,25	4,74
m_i (mg)	37,0	74,7	152,8	304,8	444,5

- 2) Justifier le choix de la longueur d'onde de travail du spectrophotomètre.

Il s'agit du maximum d'absorption du cuivre. Cela permet de réduire les erreurs en annulant l'erreur d'ordre 1.

- 3) Rappeler la loi de Beer-Lambert et ses conditions d'application.

On a dans cet exercice :

$$A = l\epsilon_{\text{Cu}^{2+}}[\text{Cu}^{2+}]$$

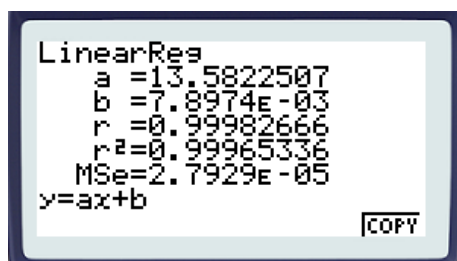
On peut l'appliquer si l'absorbance n'est pas trop grande ($A < 1,5$) et si les espèces colorées ne sont pas trop concentrées ($A < 1,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

- 4) Pourquoi a-t-on dilué la solution commerciale ?

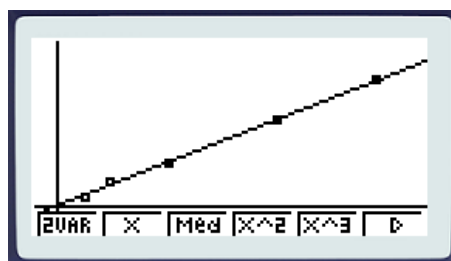
Autrement son absorbance serait en dehors de la zone de lecture du spectrophotomètre.

- 5) Déterminer la concentration de cuivre dans la S_2 ainsi que le coefficient d'absorption molaire du cuivre.

On exploite les solutions étalons pour obtenir la droite d'étalonnage. Pour cela on trace la régression linéaire $A = f(C)$ et on obtient :



(a) La régression



(b) Le tracé

Au vu du bon accord entre le modèle et les points expérimentaux, ainsi que de la valeur du coefficient de corrélation, on peut valider le modèle. On trouve donc :

$$A = a[\text{Cu}^{2+}] \text{ avec } a = 13,6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et en négligeant } b$$

On peut donc identifier :

$$\epsilon_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{a}{l} = 13,6 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On a de plus :

$$[\text{Cu}^{2+}]_{S_2} = \frac{A_{S_2}}{a} = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- 6) En déduire la teneur massique en cuivre dans la pièce de 5 centimes.

Déterminons la quantité de matière de cuivre dans S_2 , c'est-à-dire la quantité de cuivre dans la pièce. On a :

$$n_{S_2} = n_{\text{Cu}} = V_{S_2}[\text{Cu}^{2+}]_{S_2} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

On en déduit alors la masse de cuivre dans la pièce :

$$m_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}}M_{\text{Cu}} = 0,27 \text{ g}$$

Finalement on a :

$$\omega_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{tot}}} = 6,9\%$$

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.

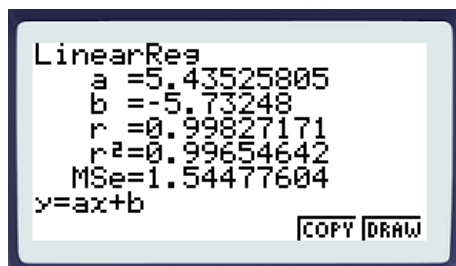
Par définition, la conductance de la portion de solution entre les deux électrodes est l'inverse de la résistance électrique de cette même portion de solution :

$$G = \frac{1}{R}$$

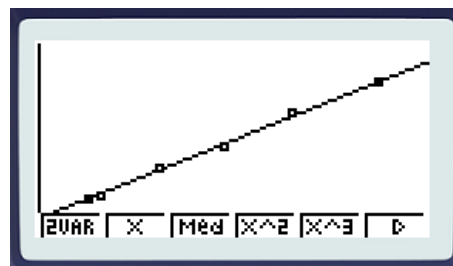
La conductance dépend de la concentration des ions en solution mais également de la distance L entre les deux électrodes et la surface S des électrodes.

- 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.

On propose d'effectuer la régression linéaire $G = f(C)$. On obtient alors :



(a) La régression



(b) Le tracé

Au vu du bon accord entre le modèle et les points expérimentaux, ainsi que de la valeur du coefficient de corrélation, on peut valider le modèle. On trouve donc :

$$G = aC + b \text{ avec } a = 5,4 \text{ mS} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } b = -5,7 \text{ mS}$$

La valeur de b indique qu'il y a un biais dans la mesure. En particulier, l'eau utilisée n'est pas suffisamment distillée pour que la concentration des ions dedans soit parfaitement négligeable. On valide quand même le modèle et on obtient :

$$C_{\text{Sol,dil}} = \frac{G_{\text{Sol}} - b}{a} = \frac{1,5 + 5,7}{5,4} = 1,3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On a donc pour la solution à analyser :

$$C_{\text{Sol}} = 90C_{\text{Sol,dil}} = 120 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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°C est $[\alpha]_G = 0,527 \text{ }^\circ \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. 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_o 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.

On a d'après la loi de Biot pour la solution de glucose, dont seul le glucose est optiquement actif :

$$\alpha = [\alpha]_G l [G]$$

α (°) est l'angle de déviation de la lumière polarisée rectilignement par la solution, $[\alpha]_G$ ($^\circ \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) est le pouvoir rotatoire spécifique du glucose, l (m) la longueur de la cuve et $[G]$ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) la concentration de glucose.

- 2) Une solution aqueuse de D-glucose est-elle dextrogyre ou lévogyre ? Justifier.

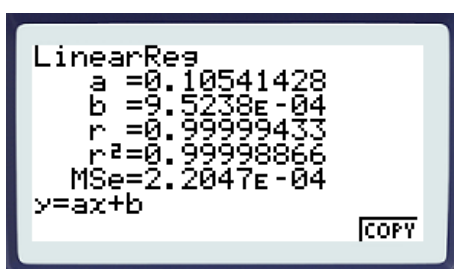
Le glucose possédant un pouvoir rotatoire spécifique positif et étant seul en solution, on peut affirmer que l'angle de déviation sera positif. Ainsi, la solution est dextrogyre.

- 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 α avec un polarimètre de Laurent, à 20°C pour la raie D du sodium. Ses résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

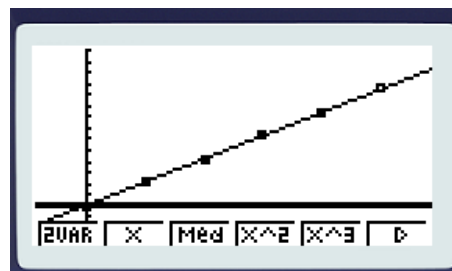
$[G]$ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	0	20,0	40,0	60,0	80,0	100,0
α (°)	0	2,12	4,22	6,31	8,42	10,56

- a) Montrer que la loi de Biot est vérifiée pour cette série de mesures.

On trace la régression linéaire $\alpha = f([G])$. On obtient :



(a) La régression



(b) Le tracé

Au vu du bon accord entre le modèle et les points expérimentaux, ainsi que de la valeur du coefficient de corrélation, on peut valider le modèle. On trouve donc :

$$\alpha = a[G] + b \text{ avec } a = 0,105^\circ \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ et } b = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ$$

b est négligeable, la loi est bien respectée.

- b) En déduire la valeur expérimentale du pouvoir rotatoire spécifique et la comparer à la valeur donnée.

On identifie donc :

$$[\alpha]_{G,exp} = \frac{a}{l} = \frac{0,105}{0,2} = 0,525^\circ \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$$

La valeur obtenue est cohérente avec la valeur attendue. Pour être plus précis, il faudrait avoir une estimation de l'incertitude sur la mesure effectuée.

- 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 .

On peut calculer avec la régression linéaire obtenue :

$$C_m = \frac{\alpha_{S_0}}{a} = 48,6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

- 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.

Dans 1 L de solution, il y a 48,6 g de glucose. Si la densité de la solution n'est pas modifiée par la présence du glucose, alors c'est celle de l'eau. Donc la solution étudiée a une masse de 1 kg. On a donc :

$$\omega_G = \frac{m_G}{m_{sol}} = 4,86\%$$

- c) La concentration annoncée est-elle validée ?

Au vu de l'emballage, la valeur trouvée est dans l'encadrement annoncé. C'est cohérent.

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°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 $l = 20,0 \text{ cm}$. On mesure leur pouvoir rotatoire α et on obtient le tableau de résultats suivant :

$[\text{F}] \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$	0	20,0	40,0	60,0	80,0	100,0
$\alpha \text{ (}^\circ\text{)}$	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.

On a d'après la loi de biot pour la solution de miel, dont seul le saccharose est optiquement actif :

$$\alpha = [\alpha]_G l [G]$$

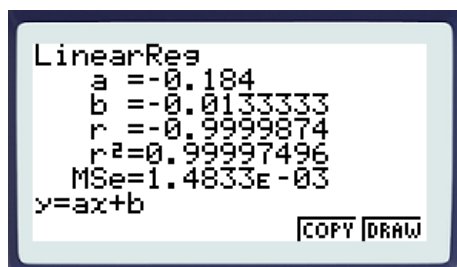
$\alpha \text{ (}^\circ\text{)}$ est l'angle de déviation de la lumière polarisée rectilignement par la solution, $[\alpha]_G \text{ (}^\circ \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$ est le pouvoir rotatoire spécifique du glucose, $l \text{ (m)}$ la longueur de la cuve et $[G] \text{ (mol} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$ la concentration de glucose.

- 2) Le nectar est-il dextrogyre ou lévogyre ? Justifier la réponse.

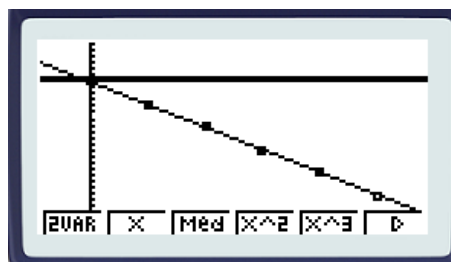
Le nectar est dextrogyre car il ne contient que du saccharose qui est lui-même dextrogyre.

- 3) Montrer que la loi de Biot est vérifiée dans les expériences réalisées et déterminer pouvoir rotatoire spécifique du fructose.

On trace la régression linéaire $\alpha = f([F])$. On obtient :



(a) La régression



(b) Le tracé

Au vu du bon accord entre le modèle et les points expérimentaux, ainsi que de la valeur du coefficient de corrélation, on peut valider le modèle. On trouve donc :

$$\alpha = a[G] + b \text{ avec } a = -0,184^\circ \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ et } b = 0,013^\circ$$

b est négligeable, la loi est bien respectée. On identifie de plus :

$$[\alpha]_F = \frac{a}{l} = -0,92^\circ \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$$

- 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.

On a :

$$\alpha = l[G][\alpha]_G + l[F][\alpha]_F$$

On fait attention aux unités, mais la conversion est globalement invisible :

$$[G] = 441 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 441 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

De même pour le fructose. On a donc :

$$\alpha = 0,2(0,441 \times 527 - 540 \times 0,92) = -52,9^\circ$$

- 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.

Le miel est donc lévogyre et on constate qu'il y a une inversion du sens de déviation lors de la transformation.

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 éthanoïque (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 éthanoïque dans le vinaigre. Le vinaigre étudié est à 8° . 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 éthanoïque : $M = 60,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

- Densité de l'acide éthanoïque : $d_{\text{AcOH}} = 1,05$
- Densité du vinaigre : $d_{\text{vin}} = 1,01$

1) Justifier que la réaction de titrage est bien adaptée.

La réaction de titrage est une réaction acido-basique donc elle sera très probablement rapide. De plus, au vu de sa constante, elle sera quantitative. Enfin, en l'absence d'autre base que les ions hydroxydes, elle sera unique. Ainsi, elle est adaptée à un titrage.

2) Déterminer la concentration initiale attendue en acide éthanoïque dans le vinaigre.

Considérons 1 L de vinaigre. Cela représente alors une masse :

$$m_{\text{vinaigre}} = \frac{V_{\text{vinaigre}}}{d_{\text{vinaigre}} \rho_{\text{eau}}} = 0,95 \text{ kg}$$

Ce vinaigre est à 8°, c'est à dire :

$$\omega_{\text{AcOH}} = 0,08$$

On en déduit donc :

$$m_{\text{AcOH}} = \omega_{\text{AcOH}} m_{\text{vinaigre}} = 76 \text{ g}$$

On a donc une concentration :

$$[\text{AcOH}] = \frac{m_{\text{AcOH}}}{M_{\text{AcOH}} V} = 1,26 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3) Justifier que le vinaigre doit être dilué par 100 pour réaliser le titrage.

A l'équivalence on peut écrire :

$$n_{\text{AcOH}} = n_{\text{HO}^-}$$

D'où la fameuse formule :

$$C_{\text{AcOH}} V_p = C_{\text{HO}^-} V_E$$

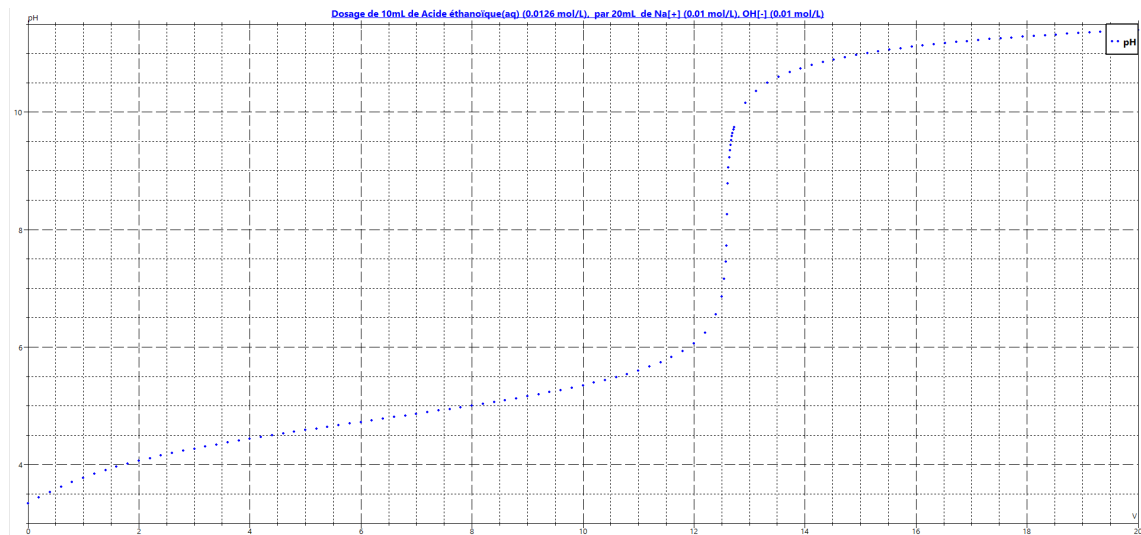
Ainsi, on peut prévoir le volume équivalent :

$$V_E = \frac{C_{\text{AcOH}} V_p}{C_{\text{HO}^-}} = 1260 \text{ mL}$$

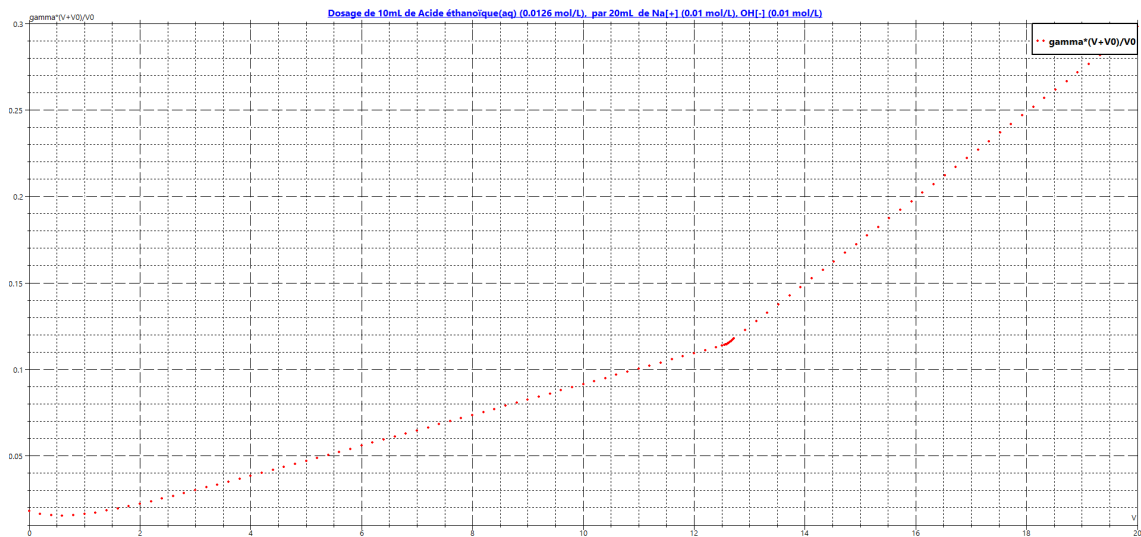
Ce volume équivalent est beaucoup trop grand, il faut diluer le vinaigre par 100. On attendra alors un volume équivalent acceptable de 12,6 mL.

4) Proposer une méthode de suivi et tracer la courbe attendue associée.

On peut faire un suivi colorimétrique (pas de courbe associée) avec du BBT. On peut aussi proposer un suivi pH-métrique dont la courbe est :



Enfin on peut proposer un suivi conductimétrique dont la courbe est :



5) On obtient un volume équivalent de 13,7 mL.

a) Déterminer la concentration de l'acide acétique dans le vinaigre.

On a montré que :

$$C_{\text{AcOH}}V_p = C_{\text{HO}^-}V_E$$

On en déduit alors pour la concentration diluée :

$$C_{\text{AcOH}} = \frac{C_{\text{HO}^-}V_E}{V_p} = 0,0137 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Et donc pour la concentration dans le vinaigre :

$$C_{\text{vinaigre}} = 1,37 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

b) Proposer un calcul d'incertitude de type B.

On estime les erreurs sur les trois grandeurs intervenant dans le calcul :

Pour C_{HO^-} : On considère le dernier chiffre significatif comme indication et donc on a :

$$dC_{\text{HO}^-} = 0,0005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On en déduit donc :

$$u_{C_{\text{HO}^-}} = \frac{dC_{\text{HO}^-}}{\sqrt{3}} = 2,8866 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Pour V_p : On considère l'erreur sur une pipette jaugée et donc :

$$dV_p = 0,05 \text{ mL}$$

On en déduit donc :

$$u_{V_p} = \frac{dV_p}{\sqrt{3}} = 2,8866 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Pour V_E : On considère l'erreur le volume équivalent selon la qualité de nos courbes et de l'équivalence. On a par exemple :

$$dV_E = 0,1 \text{ mL}$$

On en déduit donc :

$$u_{V_E} = \frac{dV_E}{\sqrt{3}} = 5,7735 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut alors propager les incertitudes avec la formule de propagation :

$$\frac{uC_{\text{AcOH}}}{C_{\text{AcOH}}} = \sqrt{\left(\frac{u_{V_E}}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_p}}{V_p}\right)^2 + \left(\frac{u_{C_{\text{HO}^-}}}{C_{\text{HO}^-}}\right)^2} = 0,029$$

On a donc finalement :

$$uC_{\text{AcOH}} = 0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On élargit donc :

$$uC_{\text{AcOH}}' = 2 \times uC_{\text{AcOH}} = 0,080 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On a donc :

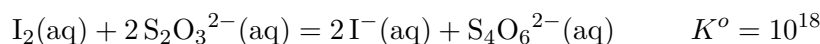
$$C_{\text{vinaigre}} = 1,37 \pm 0,080 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

c) Conclure.

La valeur indiquée par l'étiquette n'est pas dans l'intervalle de la mesure associée à son incertitude. Donc l'étiquette est fautive ou la mesure est biaisée.

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.

Au vu de la constante thermodynamique de réaction, il s'agit bien d'une réaction quantitative. De plus, il n'y a pas d'autre oxydant que le diiode en solution, cette réaction est donc unique. Enfin, on espère qu'elle est rapide mais rien ne permet de l'affirmer en l'absence de donnée supplémentaire.

2) Proposer une méthode de suivi de titrage.

Le diiode est jaune clair à brun selon sa concentration donc on peut suivre sa décoloration car c'est la seule espèce colorée. En revanche, ce n'est pas évident de voir la disparition du jaune pâle et donc l'équivalence sera difficile à détecter précisément. On peut utiliser de l'empois d'amidon,

un indicateur coloré qui prend une couleur bleu nuit intense en présence de diiode.

3) Déterminer la concentration réelle de diiode en solution.

A l'équivalence, on peut écrire :

$$\frac{n_2}{1} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_4^{2-}}}{2}$$

On obtient donc :

$$[\text{I}_2] = \frac{[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]V_E}{2V_p} = 13,7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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.

On détermine la moyenne et l'écart type expérimental associé à la série de mesure (à laquelle on a retiré la valeur aberrante) :

$$\bar{V}_E = 8,1222 \text{ mL} \quad \sigma_V = 0,36667 \text{ mL}$$

On peut alors déterminer les grandeurs statistiques associées aux concentrations :

$$\overline{[\text{I}_2]} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]\bar{V}_E}{2V_p} = 13,537 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\sigma_C = \frac{[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]\sigma_V}{2V_p} = 0,611111 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut alors déterminer l'incertitude type sur la concentration :

$$u_c = \frac{\sigma_C}{\sqrt{N}} = 0,2037 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut élargir :

$$u'_C = 2u_c = 0,4074 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On a donc finalement :

$$[\text{I}_2] = 13,54 \pm 0,41 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

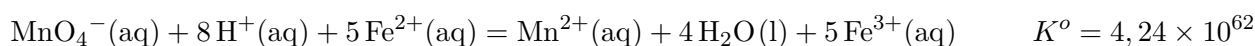
Exercice 8: Détermination d'une formule brute



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 (K^+ ; 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 permutée. Et agiter de nouveau. Dans un bécher, introduire 10 mL de cette solution, 50 mL d'acide sulfurique à 0,5 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.

Données :

Élément	H	N	O	S	Fe
Masse molaire atomique ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	1,01	14,01	16,00	32,07	55,85

A l'équivalence, on peut écrire :

$$\frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{5} = \frac{n_{\text{MnO}_4^{2-}}}{1}$$

On en déduit donc :

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = 5V_E[\text{MnO}_4^{2-}]$$

On a titré seulement 1/10 de la solution à analyser. On a donc :

$$n_{\text{tot,Fe}^{2+}} = 10n_{\text{Fe}^{2+}}$$

$$n_{\text{tot,Fe}^{2+}} = n_{\text{Sel}} = \frac{m_{\text{Sel}}}{M_{\text{Sel}}}$$

On en déduit donc finalement :

$$M_{\text{Sel}} = \frac{m_{\text{Sel}}}{50V_E[\text{MnO}_4^{2-}]} = 397 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On a par ailleurs :

$$M_{\text{Sel}} = (8 + 2n)M_{\text{H}} + (8 + n)M_{\text{O}} + 2M_{\text{S}} + 2M_{\text{N}} + Fe_{\text{H}}$$

On en déduit :

$$n = \frac{M_{\text{Sel}} - (8M_{\text{H}} + 8M_{\text{O}} + 2M_{\text{S}} + 2M_{\text{N}} + Fe_{\text{H}})}{2M_{\text{H}} + M_{\text{O}}} \simeq 6$$

La formule brute est donc $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$.

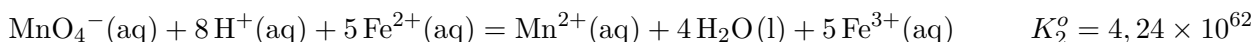
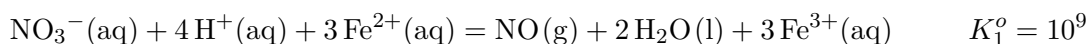
Exercice 9: Titrage des ions nitrates



Les ions nitrates 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 ordre dans un erlenmeyer $V_o = 50,0 \text{ mL}$ d'eau à analyser, 10 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 Fe^{2+} en excès par une solution de permanganate de potassium (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.

On constate que l'équation de la réaction 1 consomme des ions H^+ , on en ajoute donc pour qu'ils ne soient pas limitant.

- 2) Déterminer une relation entre les quantités de matière des espèces présentes avant le titrage.

La réaction (1) est quantitative. Le réactif limitant est NO_3^- . On a donc à la fin (je saute l'écriture du tableau d'avancement) :

Espèce	NO_3^-	NO	Fe^{2+}	Fe^{3+}
Quantité de matière (mol)	0	$n_{\text{NO}_3^-,o}$	$n_{\text{Fe}^{2+},o} - 3n_{\text{NO}_3^-,o}$	$3n_{\text{NO}_3^-,o}$

Avec :

$$n_{\text{Fe}^{2+},o} = 100 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^{-3} = 0,1 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{NO}_3^-,o} = C_o \times V_o$$

- 3) Déterminer la concentration en ion nitrate dans l'eau analysée.

A l'équivalence :

$$\frac{n_{\text{Fe}^{2+}}}{5} = n_{\text{MnO}_4^-}$$

On en déduit :

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = 5[\text{MnO}_4^-] \times V_E$$

On a donc :

$$n_{\text{Fe}^{2+},o} - 3n_{\text{NO}_3^-,o} = 5[\text{MnO}_4^-] \times V_E$$

Donc :

$$[\text{NO}_3^-]_o = \frac{n_{\text{Fe}^{2+},o}}{3V_o} - \frac{5[\text{MnO}_4^-] \times V_E}{3V_o} = 5,57 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4) L'eau est-elle potable?

Dans 1L d'eau, il y a :

$$n_{1L} = 5,57 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

On a donc :

$$m_{1L} = n_{1L} \times M_{\text{NO}_3^-} = 34,5 \text{ mg}$$

La concentration est donc :

$$C = 34,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

L'eau est potable.

5) Quelle volume de cette eau peut boire un enfant de 35kg par jour sans danger ?

Pendant un jour, un enfant de 35 kg peut absorber :

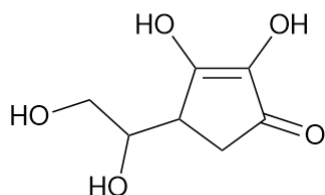
$$m_{1j} = 35 \times 3,65 = 128 \text{ mg}$$

Cela représente un volume :

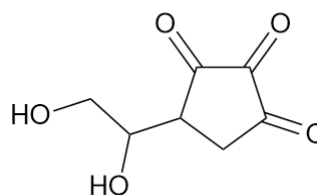
$$V = \frac{m_{1j}}{C} = 3,7 \text{ L}$$

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 deshydrogénéoascorbique, notés AsCO/AsCOH₂. Les deux structures sont données ci-dessous :



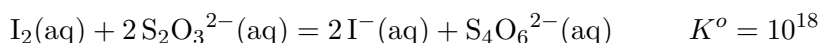
(c) Acide ascorbique (AscOH₂)



(d) Acide deshydrogénéoascorbique (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 :





- 1) Déterminer l'état final à l'issue de l'ajout de diiode. On fera une hypothèse sur le réactif limitant.

Notons n_o la quantité d'acide ascorbique dans les 10 mL de jus étudiés. On suppose que l'acide ascorbique est limitant dans la réaction initiale avec le diiode. En effet, on veut un excès de diiode pour pouvoir le titrer par la suite. Il reste alors (on dressera un tableau d'avancement si besoin) :

$$n_{1,\text{I}_2} = n_{o,\text{I}_2} - n_o$$

- 2) Le volume équivalent mesuré est de 13,0 mL. En déduire alors la concentration en masse dans le jus d'orange étudié.

A l'aide de la réaction de titrage, on peut écrire à l'équivalence :

$$n_{1,\text{I}_2} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_4^{2-}}}{2} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]V_E}{2}$$

On a donc :

$$n_o = n_{o,\text{I}_2} - n_{1,\text{I}_2} = V_1[\text{I}_2]_1 - \frac{[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]V_E}{2} = 38 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$$

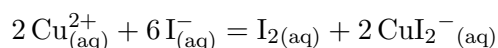
On peut donc en déduire la concentration en vitamine C :

$$C = 3,8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Exercice 11: Titrage des ions cuivres



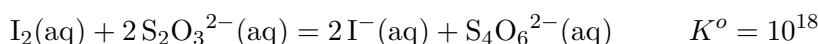
Dans cet exercice, on veut déterminer la concentration des ions Cu^{2+} dans une solution aqueuse. Cette concentration est attendue entre 1,0 et 10,0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ces ions ont une couleur bleue et réagissent avec les iodures selon la réaction, supposée quantitative :



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 :



- 1) Proposer une première méthode afin de déterminer la concentration des ions Cu^{2+} dans la solution S à analyser.

On peut envisager un dosage spectrophotométrique puisque les ions cuivre II sont colorés. On réalise alors des solutions étalons afin de tracer une droite d'étalonnage. La mesure de l'absorbance de la solution à analyser permet alors de remonter à la concentration d'ion cuivre II en solution.

- 2) Déterminer la masse minimale d'iodure de potassium à ajouter afin qu'il soit en excès lors de son ajout.

Supposons que la concentration en ion cuivre est de $C_{max} = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Si on introduit les iodures en proportion stœchiométrique, on a alors :

$$\frac{n_{\text{Cu}^{2+}}}{2} = \frac{n_{\text{I}^-}}{6}$$

On en déduit donc :

$$n_{\text{I}^-} = 3n_{\text{Cu}^{2+}} = 3C_{max}V_o$$

Enfin, on a :

$$m_{\text{KI}} = n_{\text{KI}}M_{\text{KI}} = n_{\text{I}^-}M_{\text{KI}} = 3C_{max}V_oM_{\text{KI}} = 99,6 \text{ mg}$$

Il faut donc ajouter au moins 99,6 mg pour que l'iodure de potassium soit en excès.

- 3) Déduire alors la composition de la solution S' après l'ajout de l'iodure de potassium.

Si l'iodure de potassium est en excès, alors le cuivre était limitant avec :

$$\xi_{max} = \frac{n_{o,\text{Cu}^{2+}}}{2}$$

On a donc :

$$n'_{\text{I}^-} = n_{o,\text{I}^-} - 3n_{o,\text{Cu}^{2+}}$$

$$n'_{\text{I}_2} = \frac{n_{o,\text{Cu}^{2+}}}{2}$$

$$n'_{\text{CuI}_2^-} = n_{o,\text{Cu}^{2+}}$$

- 4) Préciser en quoi la réaction de titrage est adaptée.

Au vu de la constante thermodynamique de réaction, il s'agit bien d'une réaction quantitative. De plus, il n'y a pas d'autre oxydant que le diiode en solution, cette réaction est donc unique. Enfin, on espère qu'elle est rapide mais rien ne permet de l'affirmer en l'absence de donnée supplémentaire.

- 5) Déterminer alors la concentration en ion Cu^{2+} dans la solution à analyser.

A l'équivalence, on peut écrire :

$$n'_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2} = \frac{C_T V_E}{2}$$

On en déduit donc :

$$\frac{n_{o,\text{Cu}^{2+}}}{2} = \frac{C_T V_E}{2}$$

Finalement :

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{C_T V_E}{V_p} = 6,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- 6) 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.

On détermine la moyenne et l'écart type expérimental associé à la série de mesure :

$$\bar{V}_E = 12,00 \text{ mL} \quad \sigma_V = 0,2828 \text{ mL}$$

On peut alors déterminer les grandeurs statistiques associées aux concentrations :

$$\overline{[\text{Cu}^{2+}]} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]\bar{V}_E}{V_p} = 6,00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\sigma_C = \frac{[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]\sigma_V}{V_p} = 0,1414 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut alors déterminer l'incertitude type sur la concentration :

$$u_c = \frac{\sigma_C}{\sqrt{N}} = 4,4714 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut élargir :

$$u'_C = 2u_C = 8,9429 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

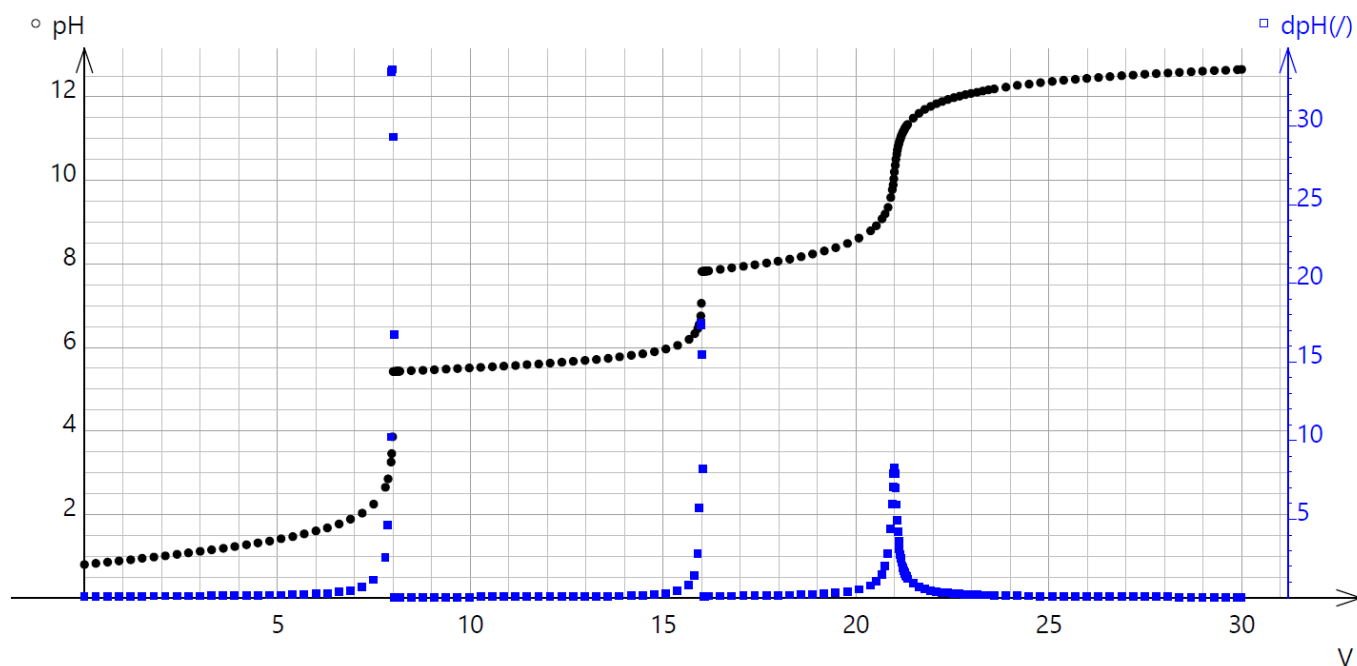
On a donc finalement :

$$[\text{Cu}^{2+}] = 6,00 \pm 0,09 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Exercice 12: Titrage d'un mélange



Le graphe ci-dessous représente le dosage de $V_p = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution, mélange d'acide nitrique (HNO_3) de concentration C_1 , de nitrate de cuivre (II) (Cu^{2+} ; NO_3^-) de concentration C_2 et de nitrate d'argent (Ag^+ ; NO_3^-) de concentration C_3 par de la soude à $C_b = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On précise que 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.

On remarque que :

$$\frac{K_1^o}{K_2^o} > 10^4$$

Donc les réactions 1 et 2 sont successives. Et on a :

$$\frac{K_2^o}{K_3^o} < 10^4$$

Donc les réactions 2 et 3 sont attendues simultanées. Ce n'est pas ce qui est observé sur la courbe de titrage. C'est du au fait d'avoir des réactions de précipitation comme réaction de titrage (et plus précisément à ce que la quantité de solide n'intervienne pas dans le quotient de réaction).

- 2) En déduire dans quel ordre se produisent les trois réactions et à quelle équivalence elles sont associées.

Les réactions se produisent par ordre décroissant de leur constante de réaction, donc la (1) puis la (2) puis la (3). On les associe donc dans l'ordre aux équivalences.

- 3) Déterminer alors les trois concentrations C_1 , C_2 et C_3 .

Grâce à la courbe et à la méthode de la dérivée, on peut trouver les trois volumes équivalents :

$$V_{E1} = 8,0 \text{ mL} \quad V_{E2} = 16,0 \text{ mL} \quad V_{E3} = 21,0 \text{ mL}$$

On a alors à l'équivalence 1 :

$$n_{\text{HO}^-,1} = n_{\text{H}_3\text{O}^+}$$

On en déduit :

$$C_1 = \frac{C_b V_{E1}}{V_p} = 8,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Pour l'équivalence 2, on a :

$$n_{\text{HO}^-,2} = 2n_{\text{Cu}^{2+}}$$

On en déduit :

$$C_2 = \frac{2C_b(V_{E2} - V_{E1})}{V_p} = 1,6 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Pour l'équivalence 3, on a :

$$n_{\text{HO}^-,3} = n_{\text{Ag}^+}$$

On en déduit :

$$C_3 = \frac{C_b(V_{E3} - V_{E2})}{V_p} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- 4) Proposer un calcul d'incertitude de type B pour le calcul de C_1 .

On sait que :

$$C_1 = \frac{C_b V_{E1}}{V_p}$$

Or on estime les erreurs sur les grandeurs :

$$C_b = 0,100 \pm 0,0005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$V_{E1} = 8,0 \pm 0,05 \text{ mL}$$

$$V_p = 10,0 \pm 0,05 \text{ mL}$$

On peut donc calculer les incertitudes types associées :

$$u_{C_b} = \frac{\delta C_b}{\sqrt{3}} = 2,8868 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$u_{V_{E1}} = \frac{\delta V_{E1}}{\sqrt{3}} = 2,8868 \times 10^{-2} \text{ mL}$$

$$u_{V_p} = \frac{\delta V_p}{\sqrt{3}} = 2,8868 \times 10^{-2} \text{ mL}$$

On applique ensuite la formule de propagation des incertitudes :

$$u_{C_1} = C_1 \sqrt{\left(\frac{u_{C_b}}{C_b}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{E1}}}{V_{E1}}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_p}}{V_p}\right)^2} = 4,36 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On élargit :

$$u'_{C_1} = 2u_{C_1} = 8,7179 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On en déduit alors :

$$C_1 = 0,8000 \pm 9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

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 .

On calcule toutes les concentrations associées :

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	
C_1 (mol · L ⁻¹)	0,077	0,079	0,083	0,082	0,080	0,078	0,076	0,081	0,073	

On calcule la moyenne des concentrations :

$$\overline{C_1} = 0,07877778 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On calcule l'écart type sur les concentrations :

$$\sigma_1 = 0,003153481 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On divise par $\sqrt{10}$:

$$\sigma_2 = 0,000997218 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On élargit :

$$\sigma'_2 = 0,001994437 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

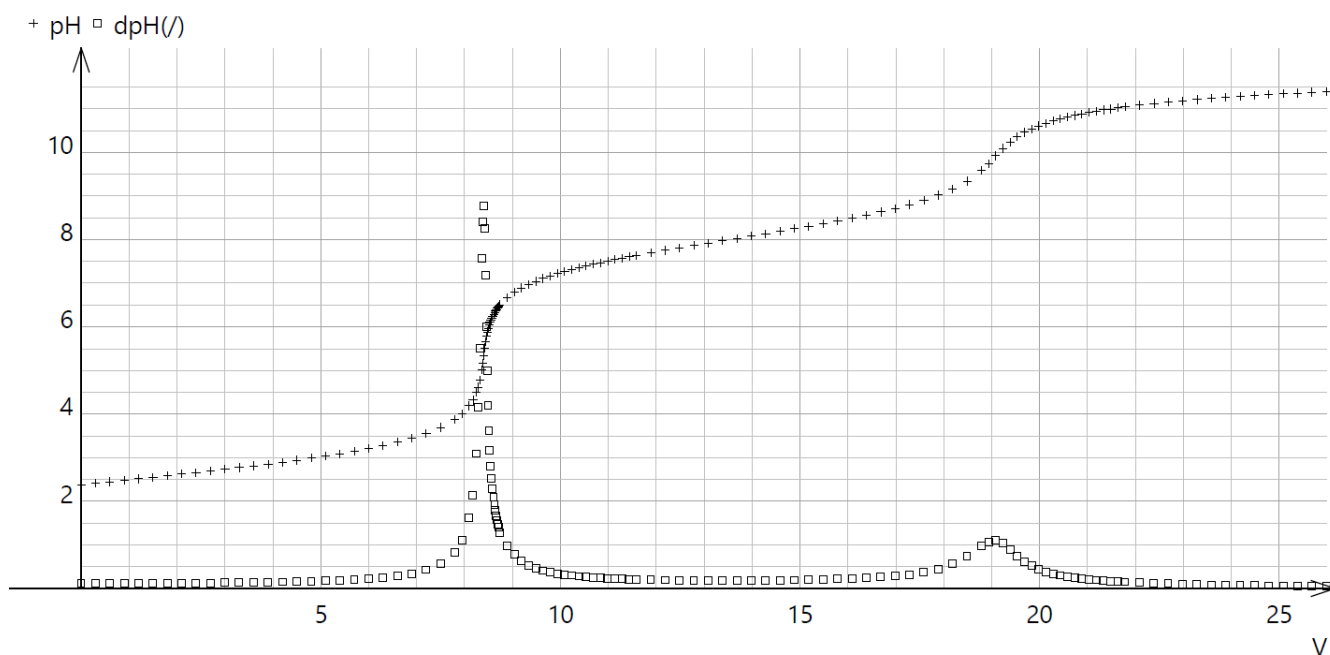
On a donc finalement :

$$C_1 = 0,079 \pm 0,002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Exercice 13: Titrage d'un mélange d'acides ■■■■□

Le mélange est constitué d'un mélange d'acide vanadique H_3VO_4 à environ $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et d'acide hypobromique à environ $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 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 $M_{\text{NaOH}} = 40,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et la densité de la solution à 5% vaut $d_{5\%} = 1,05$. On précise les pKa respectifs de l'acide vanadique H_3VO_4 : 2,6 - 7,9 - 11,3 et de l'acide hypobromique 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

Calculs préliminaires : Déterminons la concentration de la soude. On considère 1,0 L de solution. Cela représente alors une masse :

$$m_{Sol} = \rho_{Sol} \times V_{Sol} = 1,05 \text{ kg}$$

C'est de la soude à 5% donc on a :

$$m_{NaOH} = \omega_{NaOH} \times m_{Sol} = 52,5 \text{ g}$$

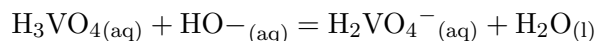
On a donc :

$$n_{NaOH} = \frac{m_{NaOH}}{M_{NaOH}} = 1,31 \text{ mol}$$

On a donc :

$$C_b = 1,31 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

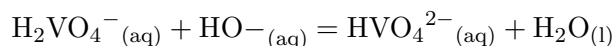
Etude des réactions de titrage : L'état initial : acide vanadique et acide hypobromique. On identifie la RP à l'aide du diagramme des pKa :



On peut calculer la constante :

$$K_1^o = 10^{14-2,6} = 10^{11,4}$$

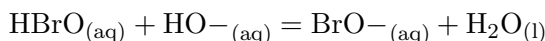
La deuxième réaction de titrage est :



On peut calculer la constante :

$$K_1^o = 10^{14-7,9} = 10^{6,1}$$

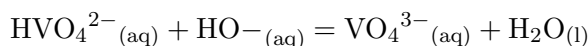
La troisième réaction de titrage est :



On peut calculer la constante :

$$K_1^o = 10^{14-8,6} = 10^{5,4}$$

La quatrième réaction de titrage est :



On peut calculer la constante :

$$K_1^o = 10^{14-11,3} = 10^{0,7}$$

On observe alors que seules les trois premières réactions sont quantitatives. Donc on observera au maximum 3 équivalences. De plus, on observe que :

$$\frac{K_1}{K_2} > 10^4 \quad \frac{K_2}{K_3} < 10^4$$

Ainsi les réactions de titrages 2 et 3 sont simultanées. On s'attend alors à deux équivalences. On a :

$$n_{\text{OH},1} = n_{\text{H}_3\text{VO}_4}$$

Et

$$n_{\text{OH},2} = n_{\text{H}_2\text{VO}_4} + n_{\text{HBrO}}$$

Pour un volume de solution titrée de 10 mL, on s'attend à :

$$V_{E1} = \frac{n_1}{C_b} = \frac{C_{\text{H}_3\text{VO}_4} \times V_p}{C_b} = 0,076 \text{ mL}$$

Et :

$$V_{E2} = \frac{n_1 + n_2}{C_b} = \frac{(2C_{\text{H}_3\text{VO}_4} + C_{\text{HBrO}}) \times V_p}{C_b} = 0,16 \text{ mL}$$

On constate que le volume équivalent n'est pas satisfaisant.

Protocole :

- Diluer la solution de soude par 100 pour obtenir au moins 50 mL.
- Titrer 10 mL du mélange d'acide par la solution de soude diluée à $0,0131 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Réaliser un suivi pH-métrique.

Résultats : On obtient la courbe donnée dans l'énoncé. A l'aide de la méthode de la dérivée, on obtient :

$$V_{E1} = 8,4 \text{ mL} \quad V_{E2} = 19,1 \text{ mL}$$

Analyse : On peut calculer les deux concentrations : On en déduit :

$$C_{\text{H}_3\text{VO}_4} = \frac{V_{E1} C_b}{V_p} = 0,011 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Et :

$$C_{\text{HBrO}} = \frac{(V_{E2} - 2V_{E1}) C_b}{V_p} = 0,0393 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut calculer les incertitudes de type A sur les résultats de la classe. On calcule alors les concentrations pour chaque groupe de la classe. On en déduit :

	Pour H_3VO_4	Pour HBrO
Moyenne de la concentration ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,0110302	0,0029213
Écart type ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$0,34272 \times 10^{-3}$	$0,7981569 \times 10^{-3}$
Divisé par $\sqrt{10}$	$0,108377817 \times 10^{-3}$	$0,2523993 \times 10^{-3}$
Elargissement x2	$0,216755633 \times 10^{-3}$	$0,50475987 \times 10^{-3}$

On en déduit :

$$C_{\text{H}_3\text{VO}_4} = (11,0 \pm 0,3) \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_{\text{HBrO}} = (2,9 \pm 0,5) \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$