

# Transformations chimiques : prévision de l'état final d'un système – Chapitre 3 : Dosages par titrage



## Réaction de titrage unique

### 1 Titrage de l'acide lactique du lait

La présence de bactéries dans le lait provoque la transformation d'une partie du lactose en acide lactique (figure 1).

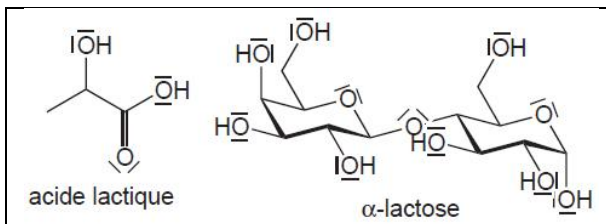


Figure 1 : Formules topologiques de l'acide lactique et de l' $\alpha$ -lactose

L'acidité du lait est évaluée en degré Dornic ( $^{\circ}$ D) : 1 degré Dornic correspond à 0,1 g d'acide lactique par litre de lait. Un lait frais, venant d'être recueilli, a une acidité de 15 à 18  $^{\circ}$ D. Au-delà de 37  $^{\circ}$ D, la caséine risque de flocculer et le lait a tendance à « tourner ». Un échantillon de lait frais est titré par une solution d'hydroxyde de sodium à  $c_b = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$  en présence de rouge de phénol (sone de virage 6,8 – 8,4). Pour cela on additionne 150 mL d'eau distillée et quelques gouttes de rouge de phénol à un échantillon de lait de volume  $V_a = 20 \text{ mL}$ . L'équivalence est observée lorsque  $V_{b,E} = 7,1 \text{ mL}$  de solution basique ont été introduits.

1. Écrire l'équation de la réaction support du dosage.
2. Déterminer la masse d'acide présente dans les 20 mL de lait et le degré Dornic du lait analysé. Commenter.
3. Justifier le choix de l'indicateur coloré.

#### Données :

- acide lactique/ion lactate  $pK_a = 3,9$
- masses molaires en  $\text{g.mol}^{-1}$  : H = 1,0 ; C = 12 et O = 16.

### 2 Titrage d'une solution de benzoate de sodium

Un titrage par pH-métrie et conductimétrie d'un volume  $V_b = 10,0 \text{ mL}$  de solution de benzoate de sodium ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ) de concentration  $c_b = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$  par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $c_a = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$  a été réalisé et est représenté figure 2. La courbe de titrage conductimétrique représente  $\sigma_c$  la conductivité corrigée  $\sigma_c = \frac{V_{\text{total}}}{V_b} \sigma$  en fonction du volume  $V_a$  avec  $V_{\text{total}} = V_a + V_b$ .

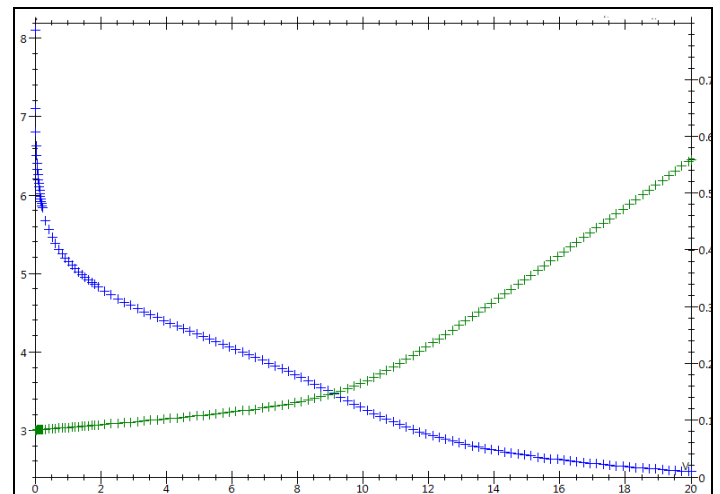


Figure 2

1. Distinguer les deux courbes représentées. Que pensez-vous de l'exploitation de la courbe de titrage pH-métrique ? Justifier cette allure.
2. Justifier l'évolution de la conductivité au cours du titrage.
3. Quel est l'intérêt de représenter  $\sigma_c$  plutôt que  $\sigma$  ? Déterminer le volume à l'équivalence et détailler la méthode de sa détermination. Retrouver la concentration de la solution titrée.
4. Retrouver graphiquement la valeur du  $pK_a$ .

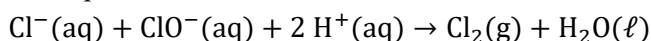
#### Données :

- $pK_a(\text{acide benzoïque/ion benzoate}) = 4,2$
- relation entre les conductivités molaires ioniques :  $\lambda^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) < \lambda^{\circ}(\text{Cl}^-) \ll \lambda^{\circ}(\text{H}_3\text{O}^+)$

### 3 Titrage acido-basique d'une eau de Javel

On titre 10 mL d'une solution d'eau de Javel diluée 10 fois par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $c_a = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'espèce titrée est l'ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$  appartenant au couple  $\text{ClOH}/\text{ClO}^-$ , de  $\text{p}K_a$  égal à 7,5. On trouve un volume équivalent de 20,1 mL.

Sur la bouteille d'eau de Javel commerciale, on peut lire que le degré chlorométrique vaut 48. Le degré chlorométrique désigne le nombre de litres de dichlore qui peuvent être libérés par l'addition d'acide chlorhydrique en quantité non limitante à un litre d'eau de Javel dans les conditions normales de température et de pression (le volume molaire des gaz est alors de  $22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Cette réaction fait intervenir les ions hypochlorite et les ions chlorure présents dans l'eau de Javel :

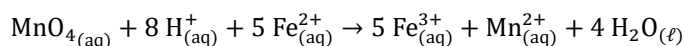


1. La valeur du volume équivalent permet-elle de valider l'indication du fabricant ?
2. Quelle précaution doit-on prendre lors de ce titrage ?

### 4 Titrage rédox

On souhaite déterminer la concentration  $c_{\text{Fe}}$  en ion  $\text{Fe}^{2+}$  d'une solution de « sel de Mohr » qui en contient.

Pour cela on utilise comme réactif titrage les ions permanganate et la réaction support du titrage se modélise par l'équation de réaction suivante :



On titre un volume de solution de sel de Mohr  $V = 10,0 \text{ mL}$  par une solution acidifiée de permanganate de potassium ( $\text{K}^+, \text{MnO}_4^-$ ) de concentration  $c_p = 0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Les ions permanganate sont fortement colorés : violet. Les autres espèces sont incolores ou quasi-incolores.

1. Comment peut-on déterminer expérimentalement l'équivalence de ce titrage ? Justifier précisément ce que l'on pourra observer au passage de l'équivalence.
2. Pourquoi utilise-t-on une solution acidifiée de titrant ?
3. On mesure un volume équivalent  $V_E = 15,6 \text{ mL}$ , en déduire la concentration en  $c_{\text{Fe}}$  de la solution.



## Titrages d'un polyacide/polybase et/ou mélanges

### 5

#### Titration d'un mélange de bases

On titre 10 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium (concentration  $c_1$ ) et d'ammoniac ( $pK_a = 9,2$ , concentration  $c_2$ ) par de l'acide chlorhydrique à  $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le dosage est suivi par pH-métrie et par conductimétrie.

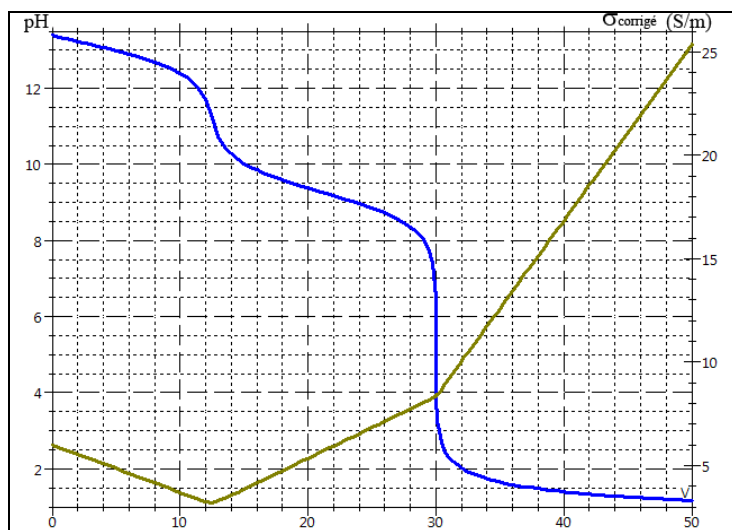


Figure 3

1. Justifier, à l'aide des pH aux équivalences, quelle(s) réaction(s) de titrage a lieu sur chaque plage de volume de titrant ajouté.
2. Justifiez l'allure de la courbe de conductivité corrigée.
3. Déterminer  $c_1$  et  $c_2$  à l'aides des volumes équivalents
4. Quel est l'intérêt de suivre ce dosage simultanément par pH-métrie et conductimétrie.

### 6

#### Titration d'une solution d'acide sulfurique

On titre 10 mL d'une solution d'acide sulfurique par une solution de soude de concentration  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . On observe un seul volume équivalent à 15,2 mL, pour lequel le pH vaut 7. Quelle est la concentration en acide sulfurique de la solution titrée ?

On rappelle les  $pK_a$  des couples concernés :

$$pK_a(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-) < 0 \text{ et } pK_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,9$$

### 7

#### Dosage de l'acide citrique

L'acide citrique est un tétraacide  $\text{H}_4\text{A}$  de  $pK_a$  approximatifs 3, 5, 6 et 16. On dose 10 mL d'acide citrique à la concentration  $c$  par de la soude  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . La courbe de titrage est donnée ainsi que les courbes de distribution des espèces.

1. Analyser les courbes de distribution des espèces, en indiquant à quelle espèce correspond chaque courbe, au cours du titrage pour expliquer le déroulé du titrage.
2. Dédurre du volume équivalent et de l'analyse précédente, la concentration introduite en  $\text{H}_4\text{A}$ .
3. Analyser la valeur du pH à l'équivalence pour identifier la ou les espèces prédominante(s) à l'équivalence et retrouver la conclusion de la question 1.
4. Quel indicateur coloré aurait-on pu choisir pour effectuer un suivi colorimétrique ?

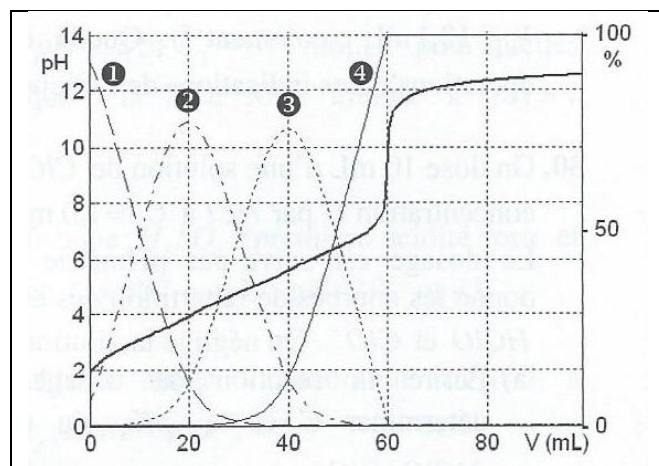


Figure 4

**Données : zones de virage d'indicateurs colorés :**

- Hélianthine : rouge  $3,1 < \text{pH} < 4,4$  jaune
- Bleu de bromothymol : jaune  $6,0 < \text{pH} < 7,6$  bleu
- Rouge congo : bleu  $3,0 < \text{pH} < 5,2$  rouge
- Vert de bromocrésol : jaune  $3,8 < \text{pH} < 5,4$  bleu
- Phénolphthaléine : incolore  $8,0 < \text{pH} < 9,9$  rose

## 8 Dosage de l'acide méthanoïque

On dose  $V_a = 100$  mL d'une solution  $\text{HCO}_2\text{H}$  ( $\text{p}K_a = 3,8$ )  $c_a = 0,01$  mol.L<sup>-1</sup> par  $\text{NaOH}$   $c_b = 0,10$  mol.L<sup>-1</sup>. Le dosage est suivi par conductimétrie en mesurant la conductance  $G$  en fonction du volume  $V_b$  de soude versé.

- Indiquer l'allure de la courbe de dosage attendue. A quelle condition un tel tracé conduit à des segments de droites ? En réalité, on obtient la courbe ci-après. Commenter

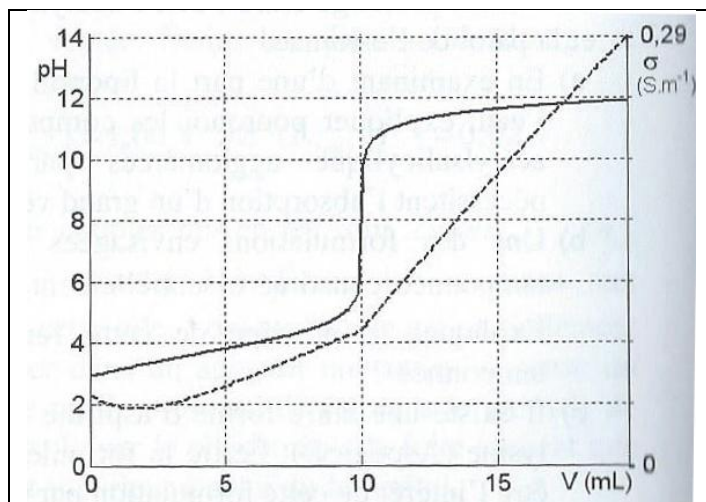


Figure 5

- Commenter l'allure de la courbe de pH.
- Pour améliorer la précision du dosage par suivi conductimétrique on ajoute  $n$  moles d'ammoniac  $\text{NH}_3$  (en défaut par rapport à  $\text{HCO}_2\text{H}$ ). Indiquer l'allure de la courbe conductimétrique obtenue, sachant qu'on observe deux équivalences.

Données :

	$\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+$	$\text{HCO}_2^-$	$\text{HO}^-$	$\text{H}_3\text{O}^+$
$\lambda^\circ / \text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	7	5	4	20	35

## 9 Titrage d'un mélange d'acides

On effectue le titrage pH-métrique d'un volume  $V_a$  d'une solution  $S$  contenant de l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à la concentration  $c_p$  et d'acide chloroacétique  $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$  à la concentration  $c_c$ .

Données relatives à l'expérience (relevées dans le « Handbook » 84<sup>ème</sup> édition) :

$$\text{p}K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = \text{p}K_{a1} = 2,1$$

$$\text{p}K_{a2}(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = \text{p}K_{a2} = 7,2$$

$$\text{p}K_{a3}(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = \text{p}K_{a3} = 12,4$$

$$\text{p}K_a(\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}/\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-) = \text{p}K_a = 2,9$$

On donne sur la figure 6 la courbe  $\text{pH} = f(V)$  pour le titrage d'une prise d'essai de 20 mL par une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$ ) de concentration  $c_b = 0,10$  mol.L<sup>-1</sup>,  $V$  étant le volume de solution titrante ajouté. La simulation figure 7 fournit les courbes de distribution en concentrations de quelques espèces au cours du titrage.

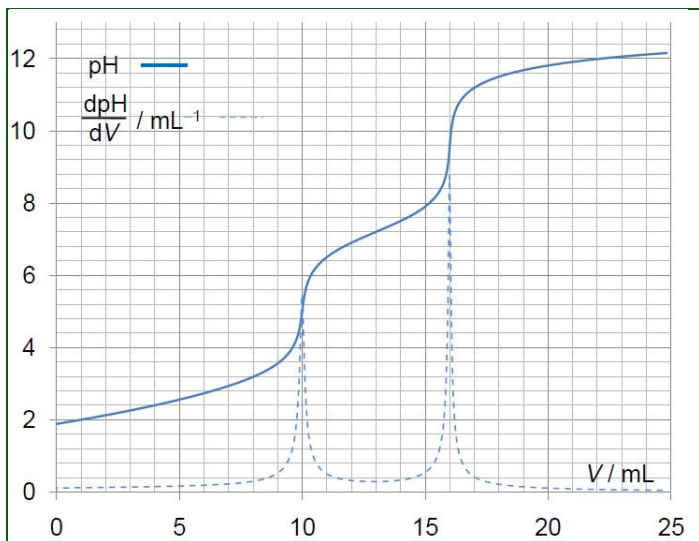


Figure 6 : Courbe  $\text{pH} = f(V_b)$  simulée

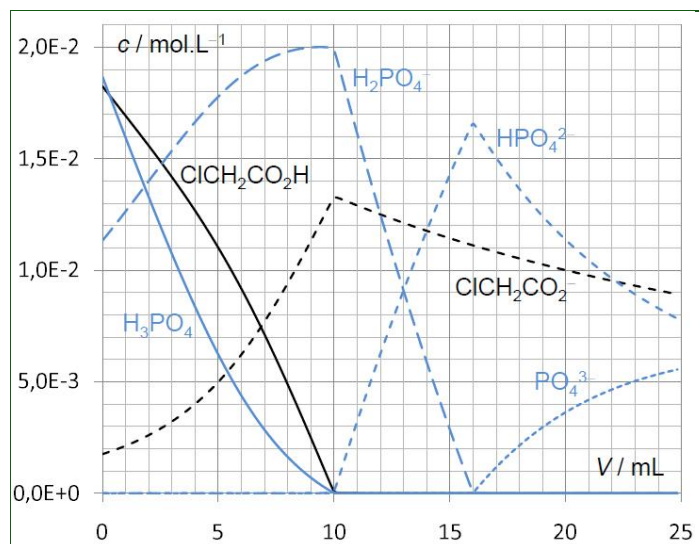


Figure 7 : Courbe  $[ ] = f(V_b)$  simulées

- Grâce à l'analyse des courbes de distribution, indiquer la ou les réaction(s) qui a (ont) lieu sur chaque portion de la courbe de titrage. Préciser pour chaque réaction si elle est quantitative ou non
- Montrer que l'analyse des pH aux équivalences permet les mêmes conclusions.
- A partir des valeurs de volumes équivalents lus sur la figure 1 déterminer littéralement puis numériquement les concentrations initiales  $c_p$  et  $c_c$ .

**4. Titration colorimétrique**

On souhaite effectuer le titrage du mélange par suivi colorimétrique. On donne la liste suivante d'indicateurs colorés disponible au laboratoire, ainsi que leur zone de virage associée.

Indicateur	Couleur de la forme acide	Couleur de la forme basique	Zone de virage
Jaune de méthyle	rouge	jaune	2,9 – 4,0
Bleu de bromophénol	jaune	violet	3,0 – 4,6
Rouge congo	bleu	rouge	3,0 – 5,2
Hélianthine	rouge	jaune	3,1 – 4,4
Vert de bromocrésol	jaune	bleu	3,8 – 5,4
Rouge de méthyle	rouge	jaune	4,2 – 6,3
Bleu de bromothymol	jaune	bleu	6,0 – 7,6
Phénolphthaléine	incolore	rose	8,2 – 10,0
Thymolphthaléine	incolore	bleu	9,3 – 10,5
Jaune d'alizarine R	jaune	orange-rouge	10,1 – 12,0

- 4.1.** Choisir les indicateurs colorés permettant de repérer les deux équivalences, en justifiant vos choix. Préciser l'évolution de la couleur de la solution au cours du titrage et en particulier au moment de chaque équivalence.
- 4.2.** Déterminer pour chaque indicateur choisi, à l'aide de la courbe de titrage figure 1 et des zones de virage, l'incertitude qu'il induira sur le volume équivalent. (vous pourrez rendre la figure 1 annotée avec votre copie).



## Pour préparer l'oral

10

### Question ouverte sur documents : dosage des impuretés dans un nanotube (titrage indirect)

#### Document 1 : Propriétés et défauts des nanotubes

Les nanotubes de carbone mono-feuillet (qu'on notera par la suite **SWNT** pour Single Walled NanoTube) ont attiré l'attention des chercheurs pour leurs propriétés électriques et mécaniques uniques. En effet, ils sont plus résistants que l'acier et 6 fois plus légers et leurs conductivités électrique et thermique sont supérieures à celles du cuivre avec une densité nettement inférieure.

Pour profiter pleinement de leurs propriétés, il est nécessaire de purifier les nanotubes, quelle que soit la méthode de synthèse employée (ils contiennent, entre autres, des fullerènes et du carbone amorphe). Une des méthodes de purification couramment employée est un traitement oxydant, utilisant comme réactif l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ). Cette méthode a aussi pour effet de retirer les « chapeaux » sphériques des nanotubes et d'introduire des défauts sous forme de groupes oxygénés (principalement des groupes carboxyle notés  $\text{SWNT} - \text{COOH}$ , mais aussi phénols notés  $\text{SWNT} - \text{OH}$ ). Il est important de pouvoir déterminer la nature ainsi que la concentration de ces défauts, car ils influent énormément sur les propriétés physico-chimiques des nanotubes. Les nanotubes sont insolubles dans l'eau mais leurs groupements acido-basiques peuvent tout de même être dosés par réaction de titrage acido-basique.

#### Document 2 : Description d'un nanotube de carbone mono-feuillet

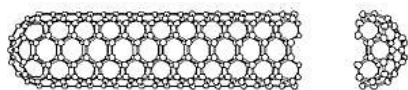


Figure 1 : Nanotube de carbone mono-feuillet avec retrait d'un chapeau sphérique

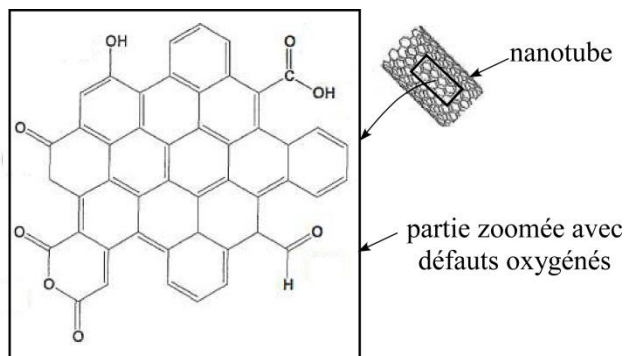
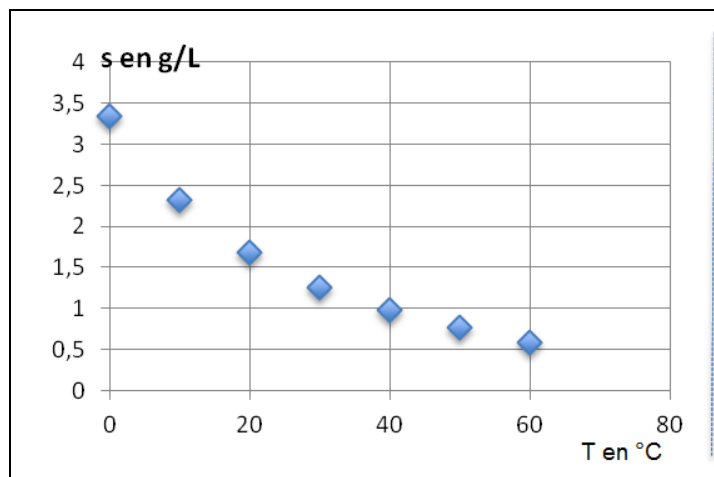


Figure 2 : Défauts dans un nanotube

#### Document 3 : Constantes d'acidité à 298 K

Couple	$\text{p}K_a$
$\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-$	6,4
$\text{SWNT} - \text{COOH}/\text{SWNT} - \text{COO}^-$	4 à 5
$\text{SWNT} - \text{OH}/\text{SWNT} - \text{O}^-$	$\approx 10$

#### Document 4 : Solubilité du dioxyde de carbone avec la température



#### Document 5 : Présentation d'un protocole

Une suspension de 98,86 mg de SWNT est agitée dans  $V_B = 50 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de  $\text{NaHCO}_3$  de concentration molaire  $C_B = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  sous atmosphère d'argon pendant 48 heures ; les ions hydrogénocarbonate sont considérés comme largement en excès. Le mélange est ensuite filtré et le solide est lavé à l'eau distillée.

Le filtrat et les eaux de lavage sont rassemblés, puis on ajoute  $V_A = 50 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène de concentration molaire  $C_A = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On porte le mélange à ébullition pendant 20 minutes.

On refroidit le mélange à température ambiante, puis on dose alors l'excès d'ions oxonium à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C'_B = 0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (le dosage est suivi à l'aide d'un pH-mètre). À l'équivalence, on a ajouté 2,9 mL de la solution titrante.

**Question :** Déterminer la quantité de matière de groupements carboxyle,  $\text{SWNT} - \text{COOH}$  présente dans l'échantillon étudié de SWNT.