

Thème 1 : Constitution et transformation de la matière

Partie 1C. Méthodes chimiques d'analyse

CHAP 03-EXOS Dosage pH-métrique et conductimétrique

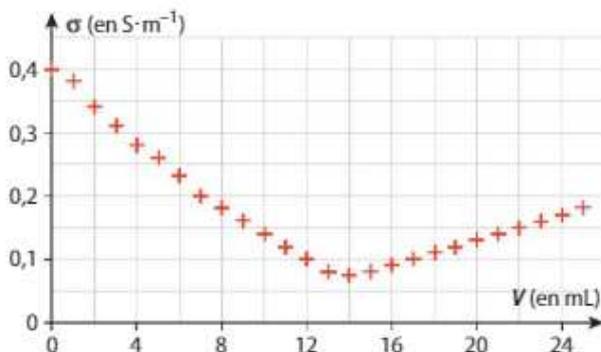
Exercices en autonomie : QCM p.99/ER p100 à 103/EC n° 27*-30*-35*-42*-44*

Exercices p.104 et suiv. : n°29-34-38-40-41-45-48-(49)-50-type BAC n°52-53

29 Chercher l'erreur À l'oral

Certaines des affirmations suivantes sont fausses. Trouver lesquelles et les corriger.

- On peut utiliser un suivi pH-métrique ou conductimétrique pour tous types de réactions.
- Il ne faut pas ajouter trop d'eau distillée dans la solution titrée pour ne pas avoir un volume équivalent trop grand.
- À l'équivalence, les réactifs titrant et titré ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.
- À l'équivalence les quantités de matière apportées de réactif titré et de réactif titrant sont égales.
- Sur la courbe de titrage ci-dessous, on visualise la variation de la conductance en fonction du volume de solution titrante introduit.
- Sur la courbe de titrage ci-dessous, on peut déterminer un volume équivalent voisin de 13 mL.
- La courbe ci-dessous peut être celle du titrage du diiode I_2 par les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.



34 Contrôle d'un comprimé

Effectuer un calcul • Utiliser un modèle

Un comprimé de vitamine C, de masse $m_0 = 1,00$ g, est dissous dans l'eau distillée pour obtenir une solution de volume $V_A = 100,0$ mL. On réalise le titrage pH-métrique de l'acide ascorbique $C_6H_8O_6$, noté AH, contenu dans la totalité de cette solution, par une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)}$, $HO^-_{(aq)}$) à $c_B = 2,50 \times 10^{-1}$ mol·L⁻¹.



- Réaliser un schéma légendé du montage.
- Écrire l'équation de la réaction support du titrage.
- Sachant que le volume équivalent est $V_E = 11,3$ mL, calculer la quantité de matière n_A , puis la masse m_A d'acide ascorbique dans le comprimé.
- En déduire le pourcentage massique d'acide ascorbique du comprimé.

38 Titrage de l'ammoniac

Schématiser une situation • Tracer et exploiter un graphique



Lors d'un TP de chimie, Salima et Quentin réalisent un titrage pH-métrique d'un volume $V_B = 20,0$ mL d'une solution d'ammoniac $NH_3_{(aq)}$ par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ($H_3O^+_{(aq)}$, $Cl^-_{(aq)}$) de concentration $c_A = 0,100$ mol·L⁻¹.

- Schématiser et légendé le dispositif de titrage.
- Écrire la réaction support du titrage sachant que l'ammoniac est une base.
- Pour chaque volume V_A de solution titrante versé, ils mesurent le pH du mélange réactionnel.

V_A (en mL)	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0	14,0
pH	10,9	10,2	9,8	9,6	9,5	9,3	9,1	8,9
V_A (en mL)	16,0	18,0	19,0	19,3	19,5	20,0	21,0	23,0
pH	8,6	8,1	7,2	4,0	3,1	2,6	2,3	2,0

- Tracer la courbe de titrage.
- Déterminer le point d'équivalence.
- En déduire la concentration c_B de la solution titrée.

40 Titrage des ions ammonium d'un engrais

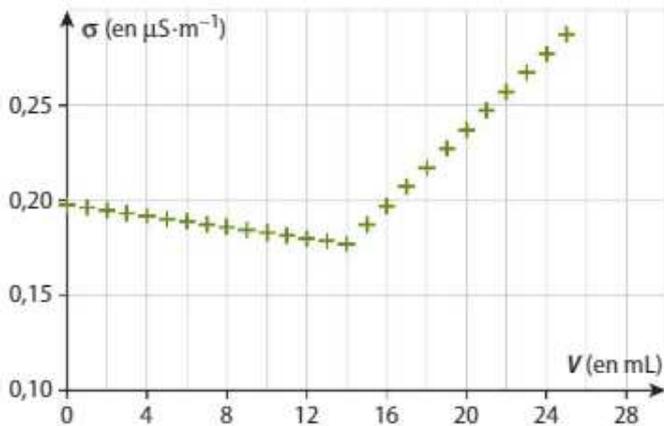
Exploiter un graphique • Effectuer un calcul

Lors d'un contrôle qualité, un technicien souhaite vérifier le pourcentage massique de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 indiqué sur l'étiquette d'un engrais.

Il dissout une masse $m_0 = 1,50$ g d'engrais dans de l'eau distillée afin d'obtenir 100,0 mL de solution dont il prélève un volume $V_A = 10,0$ mL.

Il réalise ensuite le titrage de ce volume, après ajout de 200 mL d'eau distillée, par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$) de concentration $c_B = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Il obtient la courbe de titrage ci-dessous (fournie à l'adresse suivante : hatier-clic.fr/pct106a)



Données

• Couples acide-base mis en jeu :

$\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}/\text{NH}_3_{(\text{aq})}$ et $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{HO}^-_{(\text{aq})}$

• Masse molaire du nitrate d'ammonium :

$M = 80,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

1. a. Que représente la courbe de titrage obtenue ? Préciser la signification de la légende des axes.

b. Justifier la nécessité de l'ajout d'eau distillée.

2. a. La réaction support de titrage, supposée totale, est une réaction acide-base. Écrire son équation.

b. Déterminer graphiquement le volume équivalent V_E .

c. En déduire la concentration en ion ammonium c_A .

d. Calculer le pourcentage massique en nitrate d'ammonium de l'engrais étudié.

41 Titrage de l'acide lactique dans le lait

Élaborer un protocole • Exploiter un graphique



L'acidité du lait augmente par fermentation lactique suite à une augmentation de la concentration d'acide lactique due à une mauvaise conservation.

On titre un lait afin d'apprécier son état de conservation.

On prélève $V_L = 20,0$ mL de lait auquel on ajoute de l'eau distillée pour obtenir $V'_L = 200,0$ mL de solution diluée S'_L .

Ce volume V'_L est utilisé pour réaliser un titrage pH-métrique par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$) de concentration $c_B = 3,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1. Proposer un protocole pour préparer 500,0 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à $c_B = 3,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à partir d'une solution à 20,0 % en masse et de densité $d = 1,20$.

2. Schématiser et légénder le dispositif.

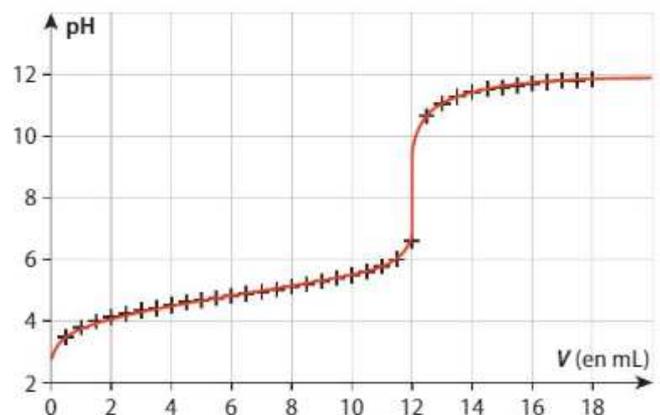
3. a. La formule de l'acide lactique est $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$.

Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

b. Définir l'équivalence d'un titrage.

c. À partir de la courbe de titrage ci-dessous et fournie à l'adresse hatier-clic.fr/pct106b, déterminer le volume équivalent V_E de solution d'hydroxyde de sodium versée à l'équivalence du titrage.

d. Expliquer pourquoi la dilution ne modifie pas la valeur du volume équivalent.



4. a. Établir la relation exprimant c'_A , concentration en acide lactique de la solution diluée S'_L , en fonction de V_E et c_B .

b. En déduire la concentration en acide lactique du lait étudié.

c. Pour être propre à la consommation, le lait ne doit pas contenir plus de $2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acide lactique.

Le lait étudié a-t-il été convenablement conservé ?

45 Tracer des courbes d'évolution

Utiliser un langage de programmation

Fichiers Python

Programme à compléter
Fiche d'accompagnement

hatier-ctic.fr/pct107b

Pour visualiser l'évolution des quantités de matière des espèces chimiques impliquées dans le titrage de l'exercice 44, en fonction du volume V de solution titrante versé, on utilise un programme Python fourni (hatier-ctic.fr/pct107b) dont les parties du code à compléter sont surlignées en jaune ci-dessous.

```

c1=0.1      # Concentration de solution titree
en mol/L
V1=20.0     # Volume de solution titree en mL
c=0.25      # Concentration de solution
titrante en mol/L
Vmax=25.0   # Volume maximal affiche en mL
Ve=...      # Calcul volume equivalent en mL
### Listes des quantites de matiere, en mol
### [initiale, a Ve, a Vmax]
### HO-
nhydroxyde=...
### Fe2+
nfer=...
### Fe(OH)2
nproduit=...
    
```

1. a. Justifier que l'on puisse tracer les évolutions des quantités de matière de chaque espèce comme des fonctions affines.

b. Compléter le programme afin qu'il calcule le volume équivalent du titrage V_E .

c. Compléter le programme pour qu'il fournisse les listes `nhydroxyde`, `nfer`, `nproduit`, contenant chacune trois valeurs de quantités de matière pour : $V = 0$ mL, $V = V_E$ et $V = V_{max} = 25,0$ mL.

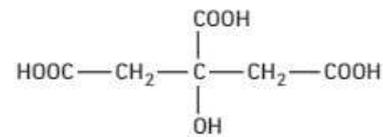
d. Exécuter le programme et imprimer le graphique.

2. Compléter le programme afin de visualiser aussi les quantités de matière des ions spectateurs.

48 Titrage de l'acide citrique d'une limonade

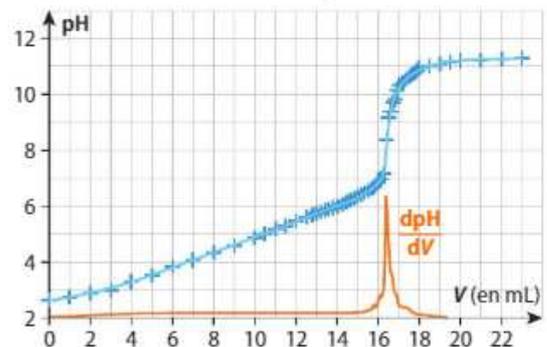
Justifier un protocole • Exploiter un graphique

Une limonade est une boisson gazeuse qui contient, entre autres, de l'acide citrique commercialisé sous le code E303. Sa formule met en évidence trois groupes carboxyle :



Protocole de titrage

- Chauffer la limonade à reflux pendant environ 20 minutes afin de la dégazer.
- Remplir la burette d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_B = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Prélever $V = 10,0$ mL de limonade dégazée, les verser dans un bécher et ajouter 50 mL d'eau distillée.
- Réaliser le titrage avec un suivi pH-métrique de la solution obtenue par la solution de soude. On obtient la courbe de titrage ci-dessous.



Donnée Masse molaire de l'acide citrique : $M = 192 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

1. a. Sachant que le gaz dissous est du dioxyde de carbone, pourquoi est-il nécessaire de dégazer la limonade avant le titrage ?

↳ Chapitre 1

b. Identifier le réactif titré et le réactif titrant.

c. Recopier la formule semi-développée de l'acide citrique et entourer les fonctions acides carboxyliques. Pourquoi est-il qualifié de triacide ?

2. a. Faire le schéma légendé du montage de titrage.

b. En notant l'acide citrique AH_3 , écrire la réaction support du titrage sachant qu'il se forme l'ion A^{3-} correspondant.

c. Déterminer le volume équivalent V_E du titrage en expliquant la méthode employée.

d. En déduire la concentration en quantité de matière et la concentration en masse en acide citrique de la limonade.

49 Titrage d'un mélange d'acides

Exploiter un graphique - Exploiter un énoncé

L'estomac est un milieu biologique acide, dont l'acidité facilite l'action des enzymes responsables de la digestion.



Pour modéliser ce type de milieu, on réalise un mélange contenant de l'acide chlorhydrique

($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) et de l'acide éthanoïque ($\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$).

On souhaite vérifier les concentrations de ces acides dans le mélange, notées c_{A1} et c_{A2} , par titrage à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$) de concentration $c_B = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On verse un volume $V_1 = 25,0 \text{ mL}$ du mélange d'acides dans un bécher, auquel on ajoute 25 mL d'eau distillée.

1. Titrage à deux équivalences

On considère que la solution titrante apportée réalise dans un premier temps le titrage des ions H_3O^+ apportés par l'acide chlorhydrique, et que ce n'est qu'une fois qu'ils sont tous consommés que l'acide éthanoïque réagit.

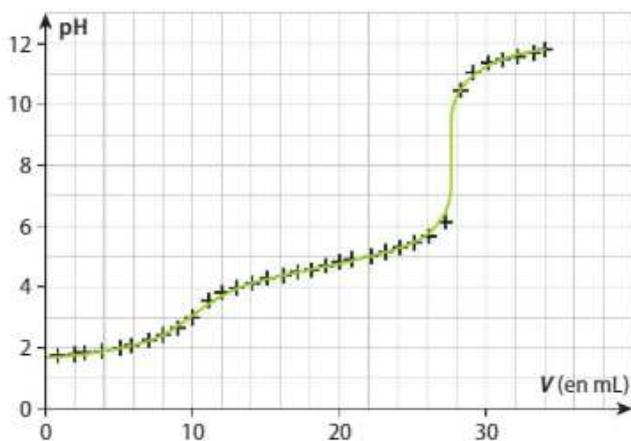
a. Identifier les réactifs titrés et titrant mis en jeu, puis écrire les équations des réactions supports de ce titrage.

b. On dit que ce titrage présente deux équivalences.

Indiquer la composition du mélange réactionnel à la première équivalence, puis à la deuxième.

2. Titrage pH-métrique

On obtient la courbe de titrage pH-métrique ci-dessous.



a. Déterminer le volume de solution titrante V_{E1} apporté pour titrer les ions H_3O^+ de l'acide chlorhydrique, puis le volume de solution titrante V_{E2} supplémentaire nécessaire pour consommer tout l'acide éthanoïque.

b. En déduire les valeurs des concentrations c_{A1} et c_{A2} .

3. Titrage conductimétrique

On peut également réaliser ce titrage avec un suivi conductimétrique. On obtient la courbe ci-après.

a. Que doit-on ajouter dans le bécher contenant la solution à titrer ? Pourquoi ?

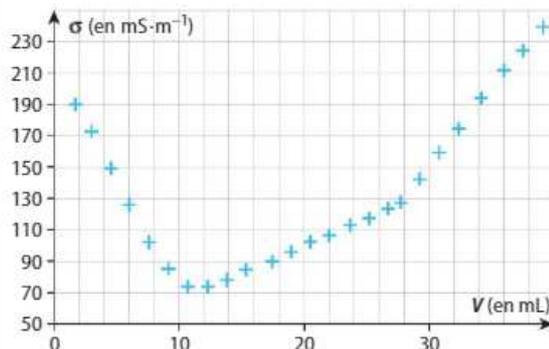
b. À l'aide des conductivités molaires ioniques indiquées en **rabat IV**, justifier l'allure de la courbe.

APPROFONDIR

Doc. imprimables

Courbes de titrage Ex. 49

hatier-clic.fr/pct109



c. En expliquant la méthode utilisée, déterminer les deux volumes équivalents V_{E1} et V_{E2} .

d. En déduire les valeurs de c_{A1} et c_{A2} .

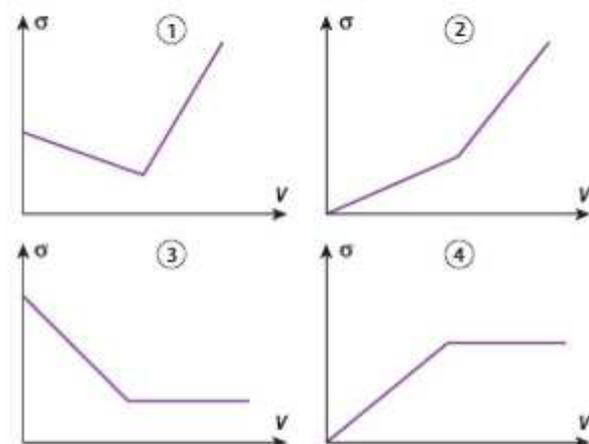
4. Comparaison **À l'oral**

Entre le suivi pH-métrique et le suivi conductimétrique, quelle méthode vous paraît la plus précise et la plus simple à mettre en œuvre ?

50 À chaque courbe ses solutions

Exploiter un graphique - Utiliser un modèle

On considère le titrage conductimétrique d'une solution à laquelle on ajoute initialement un très grand volume d'eau distillée. Les courbes ci-dessous représentent l'évolution de la conductivité σ du mélange réactionnel en fonction du volume de solution titrante V versé.



Solutions titrantes et titrées disponibles :

- solution d'acide éthanoïque ($\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$) ;
- solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$) ;
- solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$) ;
- solution d'ammoniac ($\text{NH}_3_{(\text{aq})}$).

Données Couples acide-base mis en jeu :

- * Couples de l'eau * $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ * $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

■ Attribuer à chacune des courbes sa solution titrante et sa solution titrée. Dans chaque cas, justifier en écrivant l'équation de la réaction support du titrage et interpréter l'allure de la courbe.

52 Titrage de l'acide salicylique dans le Synthol®

Médicament créé en 1925 par M. Roger, pharmacien à Orléans, le Synthol® est une solution alcoolisée utilisée en application locale pour calmer les douleurs et désinfecter.

100 g de solution contiennent 0,0105 g d'acide salicylique.



Données

- Formule brute de l'acide salicylique : $C_7H_6O_3$
- Masse molaire de l'acide salicylique $M_A = 138 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Masse volumique du Synthol® : $\rho = 0,950 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$

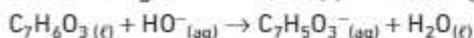
On admet que l'acide salicylique est le seul composé acide dans la solution pharmaceutique.

Les électrodes pH-métriques utilisées au lycée sont adaptées uniquement à des solutions aqueuses.

1.1. Calculer la quantité de matière d'acide salicylique contenu dans $V_A = 100,0 \text{ mL}$ de Synthol®.

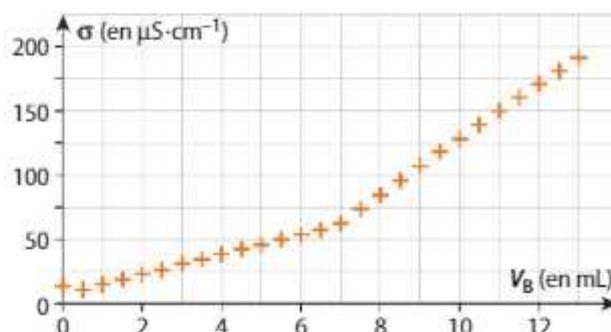
1.2. En déduire la concentration c_A de l'acide salicylique dans la solution pharmaceutique.

2. Pour vérifier cette valeur, on réalise un titrage conductimétrique de $V_A = 100,0 \text{ mL}$ de Synthol par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(aq)}, \text{HO}^-_{(aq)}$) de concentration c_B . La réaction support du titrage est :



On ajoute progressivement au volume V_A de Synthol®, à l'aide d'une burette graduée, une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(aq)}, \text{HO}^-_{(aq)}$) de concentration $c_B = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On mesure la conductivité et on obtient la courbe ci-après.

Le volume de solution dosée étant grand devant l'ajout de solution titrante, on peut considérer le volume de solution dans le bécher constant.



- 2.1.** Faire un schéma légendé du dispositif.
- 2.2.** Définir l'équivalence.
- 2.3.** Expliquer pourquoi la conductivité augmente après l'équivalence.
- 2.4.** Calculer la concentration en acide salicylique de la solution dosée. Comparer cette valeur à celle trouvée dans la question 1.2.
- 2.5.** Serait-il possible de réaliser au lycée le titrage pH-métrique du Synthol® ? Justifier.

Adapté du sujet de Bac Métropole, 2009.

DES CLÉS POUR RÉUSSIR

- 1.1.** Utiliser la masse volumique du Synthol®.
- 2.1.** Ne pas oublier les appareils de mesure et l'agitation. ▶ Cours 3 p. 96
- 2.c.** Faire le bilan des évolutions des concentrations en ions avant et après l'équivalence.

53 Titrage d'un comprimé d'ibuprofène

L'ibuprofène $C_{13}H_{18}O_2$ (noté AH) est la substance active de nombreux médicaments de la classe des anti-inflammatoires non stéroïdiens.

On réalise le titrage de l'ibuprofène contenu dans un comprimé d'« ibuprofène 400 mg », contenant une masse attendue $m_{ref} = 400 \text{ mg}$ d'ibuprofène. Pour cela :

- on réduit en poudre le comprimé dans un mortier ;
- on sépare la molécule active des excipients (espèces chimiques inactives contenues dans le médicament) par dissolution dans l'éthanol que l'on évapore ensuite (les excipients sont insolubles dans l'éthanol) ;
- on introduit la poudre obtenue dans un bécher et on ajoute environ 40 mL d'eau distillée.

DES CLÉS POUR RÉUSSIR

1. Il faut commencer par écrire l'équation de la réaction support du titrage et déterminer le volume équivalent (en précisant la méthode utilisée).

La quantité de matière d'ibuprofène dans le comprimé a été entièrement titrée.

2. ▶ Fiche 6 p. 602

Le titrage pH-métrique est effectué à l'aide d'une burette graduée contenant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(aq)}, \text{HO}^-_{(aq)}$) à $c_b = (0,20 \pm 0,01) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

La courbe de titrage et sa dérivée sont présentées ci-contre.

1. Déterminer la masse m d'ibuprofène contenu dans le comprimé.

2. En notant V_E le volume équivalent du titrage, on estime son incertitude-type à $u(V_E) = 0,16 \text{ mL}$. On admettra que l'incertitude-type $u(m)$ sur la masse d'ibuprofène vérifie :

$$\frac{u(m)}{m} = \sqrt{\left(\frac{u(V_E)}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{u(c_b)}{c_b}\right)^2}$$

Calculer $u(m)$, puis $\frac{m - m_{ref}}{u(m)}$. Commenter le résultat.

Adapté du sujet de Bac Antilles Guyane, septembre 2013.

