

**21 Titration directe de la vitamine C**

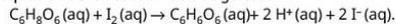
Une ampoule pour bébé de volume  $V = 10 \text{ mL}$  contient de la vitamine C, de formule brute  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ . Le nom de la vitamine C en chimie est « acide ascorbique ». L'étiquette de l'ampoule indique que cette dernière contient 5,0 mg de vitamine C.

Pour vérifier cette indication, on effectue le titrage du contenu d'une ampoule selon le protocole suivant :



- dans un erlenmeyer, verser le contenu de l'ampoule, ainsi que l'eau de rinçage de l'ampoule. Ajouter à cette solution une pointe de spatule d'empois d'amidon ;
- remplir une burette avec une solution de diiode de concentration en quantité de matière  $c' = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;
- réaliser le montage, puis le titrage.

L'équation de la réaction de titrage est :



Le changement de couleur est observé quand on a versé un volume  $V_{\text{éq}} = 14,2 \text{ mL}$ .

**Données :** l'empois d'amidon est un indicateur d'oxydoréduction : il donne une coloration bleu-violet à une solution en présence de diiode. Masses molaires atomiques :  $M_{\text{C}} = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1. Quelle est la couleur de la solution à l'équivalence ?
2. Exprimer la concentration en quantité de matière d'acide ascorbique en fonction de  $c'$ ,  $V$  et  $V_{\text{éq}}$ , puis calculer sa valeur.
3. Les résultats expérimentaux sont-ils en accord avec l'indication apposée sur l'ampoule ? Justifier.

1. À l'équivalence, la solution passe de l'incolore au bleu-violet (empois d'amidon + diiode).

2. D'après l'équation bilan, à l'équivalence :  $\frac{n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{aq}))}{1} = \frac{n(\text{I}_2(\text{aq}))}{1}$

$$\text{Donc : } c \times V = c' \times V_{\text{éq}}$$

$$c = c' \times V_{\text{éq}} / V = 2,0 \cdot 10^{-3} \times 14,2 \cdot 10^{-3} / 10 \cdot 10^{-3} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3.  $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{aq})) = n_{\text{vitamine C}} / M_{\text{vitamine C}} = c \times V$

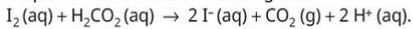
$$\text{Donc ; } m_{\text{vitamine C}} = c \times V \times M_{\text{vitamine C}} = 2,8 \cdot 10^{-3} \times 10 \cdot 10^{-3} \times (6 \times 12 + 8 \times 1 + 16 \times 6) = 0,0050 \text{ g} = 5,0 \text{ mg}$$

On retrouve la valeur indiquée sur l'ampoule.

## 22 Titrage d'une solution d'acide méthanoïque

On réalise le titrage de 20,0 mL d'une solution d'acide méthanoïque  $\text{H}_2\text{CO}_2(\text{aq})$  de concentration en quantité de matière  $c_1$  inconnue par une solution de diiode  $\text{I}_2(\text{aq})$  de concentration en quantité de matière  $c_2 = 8,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

L'équation de la réaction de titrage est :



Le changement de couleur de la solution titrée est observé quand on a versé un volume  $V_{\text{éq}} = 15,8 \text{ mL}$  de solution de diiode.

**Données :** couples oxydant/réducteur et leurs couleurs :

-  $\text{I}_2(\text{aq})$  (jaune orangé) /  $\text{I}^-(\text{aq})$  (incolore) ;

-  $\text{CO}_2(\text{g})$  (incolore) /  $\text{H}_2\text{CO}_2(\text{aq})$  (incolore).

1. Avec quelle verrerie mesurer 20,0 mL de la solution à titrer ? Pourquoi ?

2. a. Schématiser le montage du titrage.

b. Légender les éléments du montage, ainsi que les solutions en utilisant les termes « solution titrée » et « solution titrante ».

3. Quel est le changement de couleur observé à l'équivalence ? Justifier.

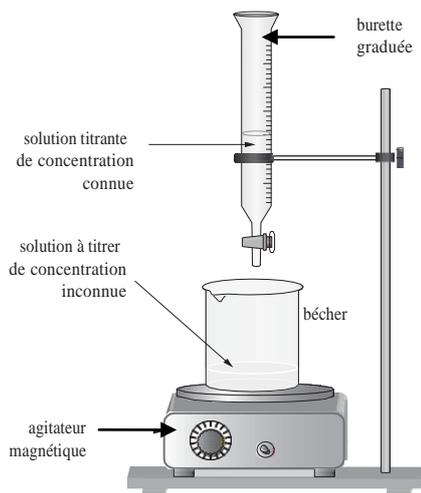
4. Établir un tableau d'avancement présentant les états du système initial, avant l'équivalence et à l'équivalence.

5. Définir l'avancement à l'équivalence  $x_{\text{éq}}$ .

6. Définir alors la concentration en quantité de matière de l'acide méthanoïque, puis la calculer.

1. On utilise une pipette jaugée de 20 mL pour avoir un volume précis.

2.a et b. On a :



3. La solution deviendra jaune-orangé car il restera du diiode en solution après l'équivalence.

4. Le tableau d'avancement est :

Équation de la réaction		$\text{I}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{CO}_2(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}^+(\text{aq})$				
État du système	Avancement (en mol)	Quantités de matière présentes dans le système (en mol)				
Initial	$x = 0$	$n_i(\text{I}_2) = c_2 \cdot V_2$	$n_i(\text{H}_2\text{CO}_2) = c_1 \cdot V_1$	0	0	0
Si $V' < V_{\text{éq}}$	$x$	$c_2 \cdot V_2 - x = 0$	$c_1 \cdot V_1 - x$	$2x$	$x$	$2x$
A l'équivalence : $V' = V_{\text{éq}}$	$x = x_{\text{éq}}$	$c_2 \cdot V_{\text{éq}} - x_{\text{éq}} = 0$	$c_1 \cdot V_1 - x_{\text{éq}} = 0$	$2x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$	$2x_{\text{éq}}$

5. À l'équivalence :  $\frac{n(\text{H}_2\text{CO}_2(\text{aq}))}{1} = \frac{n(\text{I}_2(\text{aq}))}{1} \quad x_{\text{éq}} = c_1 \times V_1 = c_2 \times V_{\text{éq}}$

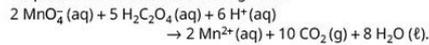
6. Donc :  $c_1 = c_2 \times V_{\text{éq}} / V_1 = 0,080 \times 0,0158 / 0,020 = 0,063 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

### 23 Ions permanganate

Les ions permanganate  $\text{MnO}_4^-$  (aq) oxydent lentement l'eau. C'est pourquoi la concentration en quantité de matière d'une solution aqueuse de permanganate de potassium ( $\text{K}^+$  (aq) +  $\text{MnO}_4^-$  (aq)) diminue lentement au cours du temps. Il est donc indispensable de déterminer cette concentration lorsque la solution n'est pas récente. Pour cela, on titre un échantillon de 10,0 mL d'une solution violette acidifiée de permanganate de potassium par une solution incolore d'acide oxalique  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (aq) de concentration en quantité de matière  $c' = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .



L'équation de la réaction de titrage est :



Le volume versé à l'équivalence est  $V_{\text{éq}} = 19,8 \text{ mL}$ .

1. Définir en une ou deux phrases ce qu'est l'équivalence.
2. Comment est-elle repérée pour cette réaction ?
3. En s'aidant d'un tableau d'avancement, définir l'avancement à l'équivalence  $x_{\text{éq}}$ .
4. En déduire la quantité de matière d'ions permanganate contenue dans l'échantillon.
5. Calculer alors la concentration en quantité de matière  $c$  de la solution.

1. L'équivalence est l'état final du système pour lequel il y a changement de réactif limitant. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits en proportions stœchiométriques.
2. Elle est repérée par un changement de couleur, la solution initialement violette devient incolore.
3. On a le tableau d'avancement :

Équation de la réaction		$2 \text{MnO}_4^- (\text{aq}) + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 (\text{aq}) + 6 \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} (\text{aq}) + 10 \text{CO}_2 (\text{g}) + 8 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$					
État du système	Avancement (en mol)	Quantités de matière présentes dans le système (en mol)					
Initial	$x = 0$	$n_i(\text{MnO}_4^-) = c \cdot V$	$n_i(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c' \times V'$	excès	0	0	Solvant
Si $V' < V_{\text{éq}}$	$x$	$n_i(\text{MnO}_4^-) - 2x$	$c' \cdot V' - 5x = 0$		2x	10x	
A l'équivalence : $V' = V_{\text{éq}}$	$x = x_{\text{éq}}$	$n_i(\text{MnO}_4^-) - 2x_{\text{éq}} = 0$	$c' \cdot V_{\text{éq}} - 5x_{\text{éq}} = 0$		2 $x_{\text{éq}}$	10 $x_{\text{éq}}$	

$$\text{À l'équivalence : } \frac{n(\text{MnO}_4^-)}{2} = \frac{n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{5} \quad x_{\text{éq}} = n_i(\text{MnO}_4^- (\text{aq})) / 2 = (c' \times V_{\text{éq}}) / 5$$

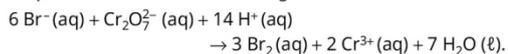
$$4. n_i(\text{MnO}_4^- (\text{aq})) = (2 \times c' \times V_{\text{éq}}) / 5 = 2 \times 0,050 \times 0,0198 / 5 = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$5. c = n(\text{MnO}_4^- (\text{aq})) / V = 4,0 \cdot 10^{-4} / 10,0 \cdot 10^{-3} = 0,040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

## 24 Titrage des ions bromure

On réalise le titrage de 10,0 mL d'une solution contenant des ions bromure  $\text{Br}^- (\text{aq})$  de concentration en quantité de matière d'ions bromure  $c_1$  inconnue par une solution de dichromate de potassium ( $2 \text{K}^+ (\text{aq}) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{aq})$ ) de concentration en quantité de matière d'ions dichromate  $c_2 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

L'équation de la réaction de titrage est :



Le changement de couleur est observé quand on a versé un volume  $V_{\text{éq}} = 9,6 \text{ mL}$  de solution de dichromate de potassium.

- Établir un tableau d'avancement présentant les états du système initial, avant l'équivalence et à l'équivalence.
- Déterminer la concentration en quantité de matière d'ions bromure.

### 1. On a le tableau d'avancement :

Équation de la réaction		$6 \text{Br}^- (\text{aq}) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{aq}) + 14 \text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow 3 \text{Br}_2 (\text{aq}) + 2 \text{Cr}^{3+} (\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O} (\ell)$					
État du système	Avancement (en mol)	Quantités de matière présentes dans le système (en mol)					
Initial	$x = 0$	$n_i(\text{Br}^-) = c_1 \cdot V_1$	$n_i(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = c_2 \cdot V_2$		0	0	
Si $V_2 < V_{\text{éq}}$	$x$	$c_1 \cdot V_1 - 6x$	$c_2 \cdot V_2 - x = 0$	excès	3x	2x	excès
A l'équivalence : $V_2 = V_{\text{éq}}$	$x = x_{\text{éq}}$	$c_1 \cdot V_1 - 6x_{\text{éq}} = 0$	$c_2 \cdot V_{\text{éq}} - x_{\text{éq}} = 0$		3 $x_{\text{éq}}$	2 $x_{\text{éq}}$	

2. A l'équivalence :  $\frac{n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{1} = \frac{n(\text{Br}^- (\text{aq}))}{6}$   $x_{\text{éq}} = C_1 \times V_1 / 6 = C_2 \times V_2$

donc :  $c_1 = (6 \times C_2 \times V_{\text{éq}}) / V_1 = 6 \times 0,010 \times 0,0096 / 0,01 = 5,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

## 28 Concentration en ions thiosulfate d'une solution

Au laboratoire, l'étiquette d'une solution contenant des ions thiosulfate  $S_2O_3^{2-}$  (aq) indique  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . Pour vérifier cette information, on réalise le titrage de 10 mL de cette solution par une solution de diiode  $I_2$  (aq) de concentration  $c_1 = 8,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  qu'il a fallu préalablement diluer vingt fois. L'équivalence est obtenue après avoir versé un volume  $V_{\text{éq}} = 8,0 \text{ mL}$  de diiode.

**Données :**  $I_2(\text{aq})/I^-(\text{aq})$  ;  $S_4O_6^{2-}(\text{aq})/S_2O_3^{2-}(\text{aq})$ . Tous les ions sont incolores, sauf le diiode (jaune-orangé).

Déterminer la concentration  $c$  en ions thiosulfate de la solution. L'indication de l'étiquette est-elle juste ?

On a :  $I_{2(\text{aq})} + 2 e^- = 2 I^-_{(\text{aq})}$  et  $2 S_2O_3^{2-}(\text{aq}) = S_4O_6^{2-}(\text{aq}) + 2 e^-$

L'équation de la transformation est :  $I_{2(\text{aq})} + 2 S_2O_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2 I^-_{(\text{aq})} + S_4O_6^{2-}(\text{aq})$ .

La solution de diiode de concentration  $c_1 = 8,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  est diluée vingt fois avant le dosage, donc :  $c'_1 = c_1 / 20 = 8,0 \cdot 10^{-2} / 20 = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

Le tableau d'avancement est le suivant :

Equation de la réaction		$I_{2(\text{aq})} + 2 S_2O_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2 I^-_{(\text{aq})} + S_4O_6^{2-}(\text{aq})$			
Etat du système	Avancement (en mol)	Quantités de matière présentes dans le système (en mol)			
Initial	$x = 0 \text{ mol}$	$n_i(I_2) = c'_1 \cdot V_1$	$n_i(S_2O_3^{2-}) = c \cdot V$	0	0
Si $V_1 < V_{\text{éq}}$ (solution incolore)	$x$	$c'_1 \times V_1 - x = 0$	$c \cdot V - 2x$	$2x$	$x$
A l'équivalence : $V_1 = V_{\text{éq}}$ (solution jaune orangé)	$x = x_{\text{éq}}$	$c'_1 \times V_{\text{éq}} - x_{\text{éq}} = 0$	$c \cdot V - 2x_{\text{éq}} = 0$	$2x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

A l'équivalence :  $\frac{n(S_2O_3^{2-}(\text{aq}))}{2} = \frac{n(I_2(\text{aq}))}{1}$        $x_{\text{éq}} = c \cdot V / 2 = c'_1 \cdot V_{\text{éq}}$

Donc :  $c = 2 \cdot c'_1 \cdot V_{\text{éq}} / V = 2 \times 4,0 \cdot 10^{-3} \times 8,0 \cdot 10^{-3} / 10 \cdot 10^{-3} = 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

Le résultat ne correspond pas à la valeur notée sur l'étiquette.

### 33 Eau oxygénée

L'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$  est utilisée comme antiseptique ou comme agent de blanchiment pour les textiles. Elle participe à deux couples oxydant/réducteur :  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\ell)$  et  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ .

**Données :** couple oxydant/réducteur :  $\text{MnO}_4^- (\text{aq})/\text{Mn}^{2+} (\text{aq})$  ;  $M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Volume molaire à  $0^\circ\text{C}$  et sous la pression atmosphérique :  $V_m = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Toutes les espèces en solution sont incolores à part les ions permanganate, qui sont violets.

1. Écrire la demi-équation électronique d'oxydoréduction associée à chaque couple.
2. Quelle est la particularité de l'eau oxygénée ?
3. Les lentilles de contact doivent être décontaminées et nettoyées après usage. Pour cela une solution d'eau oxygénée peut être utilisée. Sur l'étiquette du produit, on peut lire : concentration en masse d'eau oxygénée  $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Pour contrôler cette indication, on dose un échantillon de  $10,0 \text{ mL}$  de cette solution préalablement acidifiée par une solution de permanganate de potassium ( $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{MnO}_4^-(\text{aq})$ ) de concentration en quantité de matière  $c' = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

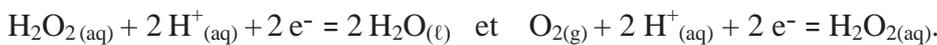
- a. Écrire les deux demi-équations électroniques d'oxydo-réduction mises en jeu dans le titrage.
- b. Établir l'équation de la réaction de titrage.
- c. Le volume  $V_{\text{éq}}$  versé à l'équivalence est  $17,6 \text{ mL}$ . En s'aidant d'un tableau d'avancement, déterminer la quantité de matière d'eau oxygénée se trouvant dans l'échantillon.
- d. En déduire la concentration en quantité de matière et la concentration en masse d'eau oxygénée de la solution étudiée. Le résultat correspond-il aux indications de l'étiquette ?
- e. Une eau oxygénée est dite à  $N$  volumes si elle libère  $N$  litres de dioxygène lors de la décomposition de  $1,00 \text{ L}$  de cette eau oxygénée selon la réaction :



Ce volume est mesuré à  $0^\circ\text{C}$  et sous une pression d'une atmosphère.

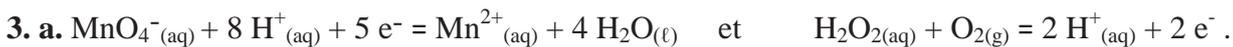
Que vaut  $N$  pour l'eau oxygénée étudiée ?

#### 1. Demi-équations électroniques :



2. Dans un couple oxydant/réducteur, l'eau oxygénée est l'oxydant, dans l'autre le réducteur.

On dit qu'elle est amphotère.



c. On a :

Équation de la réaction		$5 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 6 \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 5 \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 8 \text{H}_2\text{O}(\ell)$					
État du système	ol)	Quantités de matière présentes dans le système (en mol)					
Initial	$x = 0$	$n_i(\text{H}_2\text{O}_2) = c \times V$	$n_i(\text{MnO}_4^-) = c' \times V'$	excès	0	0	excès
Si $V' < V_{\text{éq}}$	$x$	$c \times V - 5x$	$c' \times V' - 2x = 0$		5x	2x	
A l'équivalence : $V' = V_{\text{éq}}$	$x = x_{\text{éq}}$	$c \times V - 5x_{\text{éq}} = 0$	$c' \times V_{\text{éq}} - 2x_{\text{éq}} = 0$		5 $x_{\text{éq}}$	2 $x_{\text{éq}}$	

A l'équivalence :  $x_{\text{éq}} = c' \cdot V_{\text{éq}} / 2 = c \cdot V / 5$  donc  $n(\text{MnO}_4^-) / 2 = n(\text{H}_2\text{O}_2) / 5$

ainsi  $n(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{5}{2} \cdot n(\text{MnO}_4^-) = \frac{5}{2} \times c' \times V_{\text{éq}} = \frac{5}{2} \times 0,20 \times 17,6 \cdot 10^{-3} = 8,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

d.  $c = n(\text{H}_2\text{O}_2) / V = 8,8 \cdot 10^{-3} / 10,0 \cdot 10^{-3} = 0,88 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

La concentration en masse vaut :  $t = c \times M = 0,88 \times 34 = 30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

La valeur trouvée correspond à celle présente sur l'étiquette.

e.

$n(\text{O}_{2(\text{gaz})}) = n(\text{H}_2\text{O}_2) / 2 = c \cdot V / 2 = 0,88 \times 1 / 2 = 0,44 \text{ mol}$

donc  $V(\text{O}_{2(\text{g})}) = n(\text{O}_{2(\text{g})}) \times V_m = 0,44 \times 22,4 = 9,9 \text{ L}$ .

L'eau oxygénée étudiée est à 10 volumes.

### 34 Titrage du dioxyde de soufre d'un vin

Pour éviter l'oxydation du vin, qui détériore son goût, les viticulteurs y ajoutent du dioxyde de soufre  $\text{SO}_2(\text{aq})$ . La norme européenne limite sa teneur à 200 mg par litre de vin rouge et 150 mg par litre de vin blanc.

$\text{SO}_2$ total admis (en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	
150 - 200	100 - 150
rouge	blanc

Un laboratoire d'analyse doit déterminer la concentration de dioxyde de soufre dans un vin blanc. Un technicien dose ce dernier à l'aide d'une solution aqueuse de diiode  $\text{I}_2(\text{aq})$ .

#### Protocole du titrage

- On introduit dans un erlenmeyer un volume  $V_1 = 20,00 \text{ mL}$  de vin blanc très peu coloré, 4 mL d'acide sulfurique incolore, et 1 mL d'empois d'amidon également incolore.
- La solution titrante de diiode, de concentration en quantité de matière  $c_2 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  est ensuite ajoutée jusqu'à l'équivalence, qui est repérée par un changement de couleur du milieu réactionnel.
- L'équation support du dosage est :  
$$\text{I}_2(\text{aq}) + \text{SO}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{H}^+(\text{aq})$$
- L'équivalence est obtenue après avoir versé un volume  $V_{\text{eq}} = 6,28 \text{ mL}$  de solution de diiode.

**Données :** en présence d'empois d'amidon, le diiode donne à une solution aqueuse une teinte bleu-violet foncé. Les ions iodure  $\text{I}^-(\text{aq})$ , les ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  et le dioxyde de soufre  $\text{SO}_2(\text{aq})$  en solution sont incolores. Masses molaires atomiques :  $M_S = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M_O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- Préciser le changement de couleur qui permet de repérer l'équivalence. Justifier.
- Déterminer la concentration en quantité de matière de dioxyde de soufre  $c_1$  de ce vin, et en déduire que la concentration en masse de dioxyde de soufre de ce vin  $c_{\text{mexp}}$  est égale à  $0,201 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Cette concentration est-elle conforme à la réglementation européenne ? Justifier.

1. Avant l'équivalence, la solution est quasiment incolore (vert pâle = couleur du vin).

Après l'équivalence, il reste du diiode, qui apparaîtra bleu-violet avec l'empois d'amidon.

2. À l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation du dosage :  $n(\text{SO}_2(\text{aq})) = n(\text{I}_2(\text{aq}))$  donc :  $c_1 \times V_1 = c_2 \times V_{\text{eq}}$

$$\text{donc : } c_1 = c_2 \cdot V_{\text{eq}} / V_1 = 1,00 \cdot 10^{-2} \times 6,28 \cdot 10^{-3} / 20,00 \cdot 10^{-3} = 3,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{Concentration en masse : } c_{\text{mexp}} = c_1 \times M(\text{SO}_2) = 3,14 \cdot 10^{-3} \times (32 + 2 \times 16) = 0,201 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 201 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. Cette concentration n'est pas conforme à la législation européenne car on dépasse largement la valeur maximale autorité qui est de  $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  pour le vin blanc.

### 35 Titration indirect de la vitamine C

Lors d'un titrage indirect, on titre une espèce chimique après avoir réalisé une réaction chimique. Dans cet exercice, on fait réagir la vitamine C avec du diiode en excès, puis on titre l'excès de diiode.

La vitamine C, ou acide ascorbique, de formule brute  $C_6H_8O_6$ , est contenue dans les agrumes. Des comprimés peuvent contribuer à atteindre les besoins moyens journaliers, qui sont de 90 mg chez l'adulte.

Un enseignant prépare un TP sur le titrage. Il utilise des comprimés de 500 mg de vitamine C, qu'il dissout dans 250 mL d'eau distillée. Il obtient ainsi une solution S. Il doit déterminer la concentration en quantité de matière de la solution qu'il prépare, et donc suivre le raisonnement inverse à celui que ses élèves suivront durant le TP.

**Données :** couples oxydant/réducteur :  $I_2(aq)/I^-(aq)$  ;  $C_6H_8O_6(aq)/C_6H_6O_6(aq)$  ;  $S_4O_6^{2-}(aq)/S_2O_3^{2-}(aq)$ .

Masse molaire :  $M(\text{vitamine C}) = 176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Toutes les espèces en solution sont incolores, à part le diiode (jaune-orangé).

1. Déterminer la quantité de matière d'acide ascorbique contenu dans le comprimé, puis sa concentration en quantité de matière.

2. L'enseignant place 5,0 mL de solution S et 20,0 mL d'une solution de diiode  $I_2(aq)$  de concentration en quantité de matière  $c_1 = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

La solution prend une teinte jaune-orangée.

Déterminer les demi-équations électroniques d'oxydo-réduction et l'équation modélisant la transformation entre l'acide ascorbique et le diiode.

3. Sans faire de calcul, dire quel est le réactif en excès.

Justifier.

4. Établir un tableau d'avancement pour déterminer l'avancement final et l'état final du système.

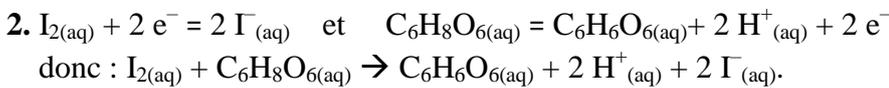
Le résultat confirme-t-il la réponse précédente ?

5. L'enseignant réalise pour finir un titrage par une solution contenant des ions thiosulfate  $S_2O_3^{2-}(aq)$  de concentration en quantité de matière d'ions thiosulfate  $c_x$  à déterminer pour obtenir l'équivalence à 15,0 mL.

Déterminer les demi-équations électroniques d'oxydo-réduction et l'équation modélisant la transformation entre les ions thiosulfate et le diiode.

6. Établir le tableau d'avancement montrant l'équivalence, puis déterminer la valeur de la concentration en quantité de matière  $c_x$ .

$$1. n(\text{vitamine C}) = m / M = 0,500 / 176 = 2,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol et} \\ c(\text{vitamine C}) = n / V = 2,84 \cdot 10^{-3} / 0,250 = 1,14 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$



3. On réalise un dosage indirect donc le diiode sera en excès.

De plus, on nous dit que la solution finale est jaune-orangée donc il reste du diiode à la fin de la réaction.

$$4. \text{On a : } n(I_{2(aq)}) = c_1 \times V_1 = 5,00 \cdot 10^{-3} \times 20,0 \cdot 10^{-3} = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol et} \\ n(C_6H_8O_{6(aq)}) = c \times V = 1,14 \cdot 10^{-2} \times 5,0 \cdot 10^{-3} = 5,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

Tableau d'avancement :

Équation de la réaction		$I_{2(aq)} + C_6H_8O_{6(aq)} \rightarrow C_6H_6O_{6(aq)} + 2 H^+_{(aq)} + 2 I^-_{(aq)}$				
État du système	Avancement (en mol)	Quantités de matière présentes dans le système (en mol)				
Initial	$x = 0$	$n(I_{2(aq)}) = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	$n(C_6H_8O_{6(aq)}) = 5,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$	0	0	0
En cours de transformation	$x$	$1,00 \cdot 10^{-4} - x$	$5,7 \cdot 10^{-5} - x$	$x$	$2 x$	$2 x$
Final	$x = x_{\text{max}}$	$1,00 \cdot 10^{-4} - x_{\text{max}}$	$5,7 \cdot 10^{-5} - x_{\text{max}}$	$x_{\text{max}}$	$2 x_{\text{max}}$	$2 x_{\text{max}}$

Recherche du réactif limitant et de  $x_{\text{max}}$  :

Si  $I_{2(aq)}$  est le réactif limitant :  $x_{\text{max}} = 1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ .

Si  $C_6H_8O_{6(aq)}$  est le réactif limitant :  $x_{\text{max}} = 5,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ .

La vitamine C est le réactif limitant, le diiode est bien en excès.

		$I_{2(aq)}$	$C_6H_8O_{6(aq)}$	$C_6H_6O_{6(aq)}$	$H^+_{(aq)}$	$I^-_{(aq)}$
État final	$x_{\text{max}} = 5,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$	$4,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$	0	$5,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$	$1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$	$1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

5. Demi-équations et équation de la transformation :



L'équation modélisant la réaction de titrage est :  $I_{2(aq)} + 2 S_2O_3^{2-}(aq) \rightarrow 2 I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}(aq)$

6. On a :

Tableau d'avancement :

Équation de la réaction		$\text{I}_{2(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$			
État du système	Avancement (en mol)	Quantités de matière présentes dans le système (en mol)			
État initial	$x = 0$	$n(\text{I}_{2(\text{aq})}) = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$	$n_i(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})) = c_X \cdot V$	0	0
Si $V < V_{\text{éq}}$	$x$	$4,3 \cdot 10^{-5} - x$	$c_X \cdot V - 2x = 0$	$2x$	$x$
À l'équivalence : $V = V_{\text{éq}}$	$x = x_{\text{éq}}$	$4,3 \cdot 10^{-5} - x_{\text{éq}} = 0$	$c_X \cdot V_{\text{éq}} - 2x_{\text{éq}} = 0$	$2x_{\text{éq}}$	$x_{\text{éq}}$

A l'équivalence :  $x_{\text{éq}} = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  et  $C_X = 2x_{\text{éq}} / V_{\text{éq}} = 2 \times 4,3 \cdot 10^{-5} / 0,0150 = 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

### 36 Titrage des ions nitrate

#### dans un engrais DÉMARCHES DIFFÉRENCIÉES

Une plante puise dans le sol des éléments chimiques nécessaires à sa croissance, dont l'indispensable azote N. Dans le sol, l'azote est présent sous forme d'ions nitrate  $\text{NO}_3^-$  (aussi appelé azote nitrique) ou d'ions ammonium  $\text{NH}_4^+$  (azote ammoniacal).



Dans cet exercice, on se propose de déterminer le pourcentage massique en azote nitrique d'un engrais azoté, et de comparer la valeur trouvée à l'extrait d'étiquette donné : 24 % d'azote total, dont 11 % d'azote uréique, 6 % d'azote nitrique, et 7 % d'azote ammoniacal.

**Protocole du titrage**

- Une masse  $m = 2,5$  g d'engrais liquide est placée dans une fiole jaugée de 250 mL. On complète la fiole jusqu'au trait de jauge par de l'eau distillée : on obtient une solution, qui est notée S.
- Dans un erlenmeyer, on introduit un volume  $V_0 = 25,0$  mL de la solution d'engrais précédente S, puis un volume  $V_1 = 20,0$  mL d'une solution contenant des ions fer (II) de concentration en quantité de matière d'ions fer (II)  $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,20$  mol · L<sup>-1</sup>. Un ajout de 5 mL d'acide sulfurique permet d'acidifier le mélange. L'ensemble est porté à une douce ébullition, car la réaction est lente.
- Les ions nitrate de l'engrais réagissent de façon totale avec les ions fer (II) selon la réaction d'équation :  

$$\text{NO}_3^- (\text{aq}) + 3 \text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + 4 \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) \rightarrow \text{NO} (\text{g}) + 3 \text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + 6 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$$
- Après refroidissement, les ions fer (II) en excès sont titrés par une solution de dichromate de potassium ( $2 \text{K}^+ (\text{aq}) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{aq})$ ) de concentration en quantité de matière d'ions dichromate  $c_2 = 1,7 \times 10^{-2}$  mol · L<sup>-1</sup>. L'équation de la réaction de titrage des ions fer (II) en excès par les ions dichromate s'écrit :  

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{aq}) + 6 \text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + 14 \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} (\text{aq}) + 6 \text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + 21 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$$
- L'équivalence, marquée par un changement de couleur, est obtenue pour un volume  $V_{\text{eq}} = 10,0$  mL de solution de dichromate de potassium versé dans l'erlenmeyer.

**Données :** masse molaire :  $M_N = 14$  g · mol<sup>-1</sup>. Le pourcentage massique en azote nitrique de l'engrais peut s'exprimer par la relation ci-dessous, où  $M_N$  est la masse molaire atomique de l'azote :

$$\%(\text{NO}_3) = \frac{n(\text{NO}_3) \times M_N}{\text{masse } m \text{ d'engrais}} \times 100.$$

On réalise un titrage indirect. Les ions nitrates réagissent entièrement en présence d'une solution contenant des ions fer (II). L'excès d'ions fer (II) est dosé dans un second temps à l'aide d'une solution de dichromate de potassium de concentration connue. On peut déterminer la quantité de matière initiale en ions fer (II) utilisé :  $n_i(\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) = [\text{Fe}^{2+}] \cdot V_1 = 0,20 \times 20,0 \cdot 10^{-3} = 4,0 \cdot 10^{-3}$  mol.

On note :

- $n_i(\text{Fe}^{2+})$  la quantité de matière initiale en ions fer (III) dans l'erlenmeyer.
- $n_R(\text{Fe}^{2+})$  la quantité de matière en ions fer (II) réagissant dans la réaction 1 avec les ions nitrate.
- $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+})$  la quantité de matière en ions fer (II) en excès.
- $n_E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$  : la quantité de matière en ions dichromate versée à l'équivalence.
- $n_i(\text{Fe}^{2+}) = n_R(\text{Fe}^{2+}) + n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+})$ , donc :  $n_R(\text{Fe}^{2+}) = n_i(\text{Fe}^{2+}) - n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+})$ .

En utilisant un tableau d'avancement accompagnant la transformation correspondant au titrage, on pourra déterminer la quantité en ion fer (II) en excès ayant réagi avec les ions dichromate que l'on a noté  $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+})$ .

On a :

Équation de la réaction		$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{aq}) + 6 \text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + 14 \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} (\text{aq}) + 6 \text{Fe}^{3+} (\text{aq}) + 21 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$					
État du système	Avancement (en mol)	Quantités de matière présentes dans le système (en mol)					
Initial	$x = 0$	$n_i(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{aq})) = C_2 \cdot V$	$n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+} (\text{aq}))$		0	0	Excès
Avant équivalence $V < V_{\text{eq}}$	$x$	$C_2 \cdot V - x$	$n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+} (\text{aq})) - 6x$	Excès	2x	6x	
A l'équivalence $V = V_{\text{eq}}$	$x = x_{\text{eq}}$	$C_2 \cdot V_{\text{eq}} - x_{\text{eq}} = 0$	$n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+} (\text{aq})) - 6x_{\text{eq}} = 0$		2 $x_{\text{eq}}$	6 $x_{\text{eq}}$	

A l'équivalence :

$$x_{\text{eq}} = C_2 \cdot V_{\text{eq}} = n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) / 6 \text{ donc :}$$

$$n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) = 6 \times C_2 \times V_{\text{eq}} = 6 \times 1,7 \cdot 10^{-2} \times 10,0 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

On en déduit la quantité de matière en ions fer (II) réagissant dans la réaction 1 avec les ions nitrate :

$$n_R(\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) = n_i(\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) - n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}) = 4,0 \cdot 10^{-3} - 1,0 \cdot 10^{-3} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

A l'aide d'un second tableau d'avancement associé à la première transformation, on peut déterminer la quantité de matière en ion nitrate se trouvant dans 25 mL de solution S, notée  $n_i(\text{NO}_3^-)_{(\text{aq})}$ .

Équation de la réaction		$\text{NO}_3^-_{(\text{aq})} + 3 \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 4 \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \rightarrow \text{NO}_{(\text{g})} + 3 \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + 6 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$					
État du système	Avancement (en mol)	Quantités de matière présentes dans le système (en mol)					
Initial	$x = 0$	$n_i(\text{NO}_3^-)$	$n_i(\text{Fe}^{2+})$	excès	0	0	excès
En cours de transformation	$x$	$n_i(\text{NO}_3^-) - x$	$n_i(\text{Fe}^{2+}) - 3x$		x	$3x$	
État final	$x = x_{\text{max}}$	$n_i(\text{NO}_3^-) - x_{\text{max}}$	$n_i(\text{Fe}^{2+}) - 3x_{\text{max}} = n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+})$		$x_{\text{max}}$	$3x_{\text{max}}$	

A l'état final :  $n_i(\text{NO}_3^-)_{(\text{aq})} - x_{\text{max}} = 0$  et  $n_i(\text{Fe}^{2+})_{(\text{aq})} - 3x_{\text{max}} = n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+})_{(\text{aq})}$  donc  $x_{\text{max}} = n_i(\text{NO}_3^-)_{(\text{aq})}$   
 et  $n_i(\text{NO}_3^-)_{(\text{aq})} = (n_i(\text{Fe}^{2+})_{(\text{aq})} - n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+})_{(\text{aq})}) / 3n_i(\text{NO}_3^-)_{(\text{aq})} = n_{\text{R}}(\text{Fe}^{2+})_{(\text{aq})} / 3n_i(\text{NO}_3^-)_{(\text{aq})} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .  
 On a prélevé 25 mL de la solution (S), soit 1/10e du volume la solution (S) :  $n(\text{NO}_3^-) = 10n_i(\text{NO}_3^-) = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ .

En utilisant la formule donnée dans l'énoncé, on en déduit le pourcentage massique en azote nitrique de l'engrais étudié :

$$\%(\text{NO}_3^-) = (n(\text{NO}_3^-) \times M(\text{N}) / \text{masse d'engrais}) \times 100$$

$$\text{donc } \%(\text{NO}_3^-) = (1,0 \cdot 10^{-2} \times 14 / 2,5) \times 100 = 5,6 \%$$

On obtient le même ordre de grandeur, car l'étiquette indique 6 % d'azote nitrique.