

TITRAGES

Exercice 1 : Acide citrique dans un soda

Déjà critiquées pour leur teneur en sucres, en caféine et autres substances pas toujours identifiées, les sodas et les jus de fruits sont des boissons particulièrement acides. Consommées régulièrement dans la journée, elles attaquent les dents qui perdent de l'email et deviennent plus sensibles.

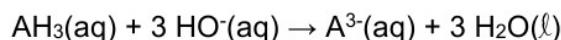
Source : d'après *Doctissimo*

La teneur en acide citrique du Schweppes®, peut être mesurée par titrage pH-métrique.

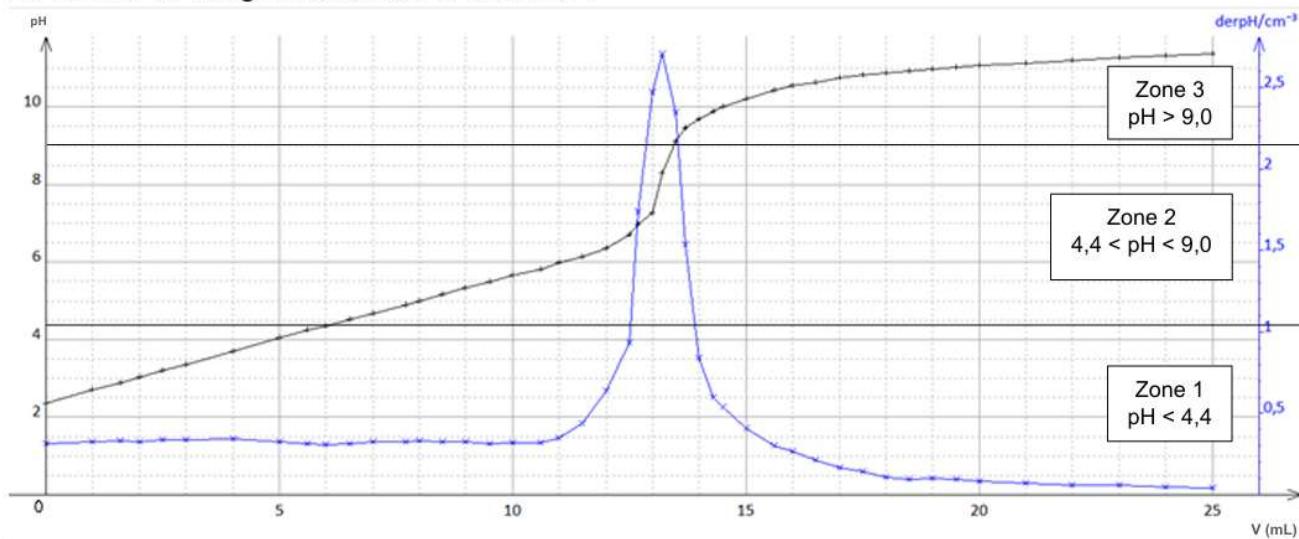
Protocole expérimental :

20,0 mL de Schweppes® sont placés sous agitation pendant quelques heures dans un bêcher pour dégazer la boisson. La boisson est alors titrée par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq})$, $\text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration $C_B = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

L'acide citrique est un triacide qui réagit avec l'hydroxyde de sodium selon la réaction support du titrage dont l'équation est :



La courbe du titrage est donnée ci-dessous :



Données :

- les couples acide/base des espèces carbonatées sont :
 - CO_2 , $\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ / $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$;
 - $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ / $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$.

Q.10. Sélectionner parmi les termes suivants, la ou les qualité(s) que doit posséder la réaction support du titrage : lente, rapide, unique, multiple, totale, non-totale.

Q.11. Justifier la nécessité de dégazer par agitation la boisson avant de réaliser le titrage de l'acide citrique.

Q.12. Déterminer, en détaillant la démarche suivie, la valeur de la concentration C_A en acide citrique dans la boisson.

Q.13. Comparer cette valeur à la concentration maximale admissible en acide citrique qui est fixée à $7,8 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Exercice 2 : Contrôle de la qualité d'un biberon

Chez le nourrisson, les ions nitrate (NO_3^-) sont incriminés dans la survenue de la méthémoglobinémie (ou maladie bleue). La formation des ions nitrite, à partir des ions nitrate ingérés, est réalisée par la flore bactérienne intestinale. Chez les enfants, les ions nitrite en excès provoquent une moindre capacité des globules rouges à fixer et transporter l'oxygène.

C'est pourquoi la concentration en ions nitrate dans l'eau potable est réglementée, notamment pour la préparation des biberons [...].



Source : *Observatoire régional de la santé Rhône-Alpes, 2007*

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a fixé la concentration maximale en ions nitrate dans l'eau à $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Par ailleurs, indépendamment de la quantité d'ions nitrate, l'état de conservation d'un lait s'apprécie en mesurant son acidité.

Dans cet exercice, on se propose de :

- vérifier par deux méthodes différentes si une eau supposée potable prélevée au robinet satisfait ou non à la recommandation de l'OMS concernant les nitrates (**partie A** et **partie B**) ;
- déterminer combien de temps un biberon préparé peut être conservé avant consommation (**partie C**). (non présenté dans ce document)

Partie A - Dosage spectrophotométrique des ions nitrate dans une eau

Par ajout d'acide 2,4-phénoldisulfonique, une solution aqueuse initialement incolore prend une **teinte jaune** plus ou moins prononcée selon sa concentration en ions nitrate NO_3^- . La concentration en ions NO_3^- de cette solution peut alors être déterminée par la mesure de son absorbance à une longueur d'onde donnée.

Données

- *Absorption de la lumière du visible*

Longueurs d'onde d'absorption (nm)	400 - 424	424 - 491	491 - 575	575 - 585	585 - 647	647 - 850
Couleur absorbée	Violet	Bleu	Vert	Jaune	Orange	Rouge
Couleur complémentaire	jaune-vert	jaune	magenta	bleu	bleu-cyan	cyan

- *Protocole du dosage*

ÉTAPE 1 : obtention d'une courbe d'étalonnage

Pour vérifier la concentration en masse en ions nitrate NO_3^- d'une eau, on réalise dans un premier temps plusieurs dilutions d'une solution aqueuse S de nitrate de potassium de concentration en masse $t_{\text{NO}_3^-} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (avec ajout d'acide 2,4-phénoldisulfonique).

On obtient alors une échelle de teintes à partir de cinq solutions filles S_1, S_2, S_3, S_4 et S_5 plus ou moins concentrées en ions nitrate.

On mesure ensuite l'absorbance A des différentes solutions filles à une longueur d'onde λ judicieusement choisie, puis on trace le graphe de l'absorbance A en fonction de la concentration en masse en ions nitrate $t_{\text{NO}_3^-}$ (**figure 1** ci-dessous).

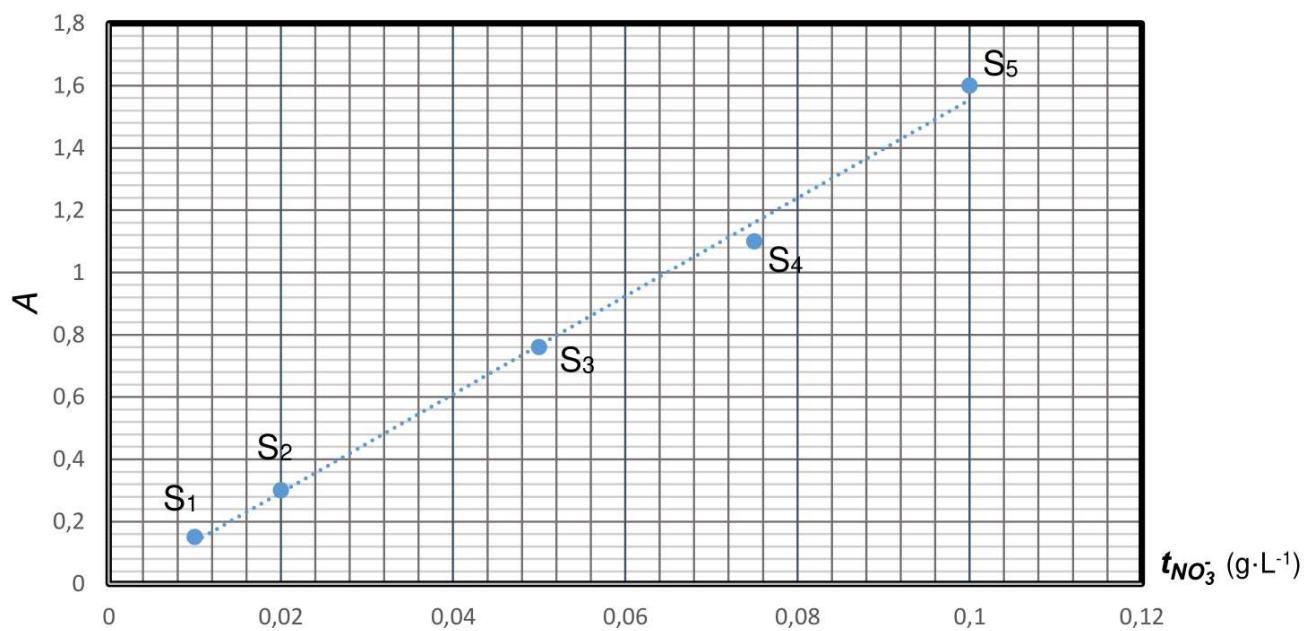


Figure 1. Courbe d'étalonnage des ions nitrate, NO_3^-

ÉTAPE 2 : mesure sur l'échantillon à analyser

On prélève un volume $V = 250 \text{ mL}$ de l'eau étudiée que l'on fait réagir avec un excès d'acide 2,4-phénoldisulfonique. On mesure ensuite l'absorbance de cette solution avec les mêmes réglages que ceux utilisés à l'ÉTAPE 1. L'absorbance mesurée est : $A = 0,48$.

Le spectrophotomètre utilisé lors de ce dosage peut fonctionner avec des radiations monochromatiques de longueurs d'onde : 440 nm, 510 nm, 580 nm, 640 nm.

1. Indiquer la longueur d'onde la plus adaptée pour réaliser ce dosage. Justifier.
2. Utiliser la **figure 1** pour déterminer la concentration en masse en ions nitrate t_1 de l'eau analysée.

On désigne par $u(t_1)$ l'incertitude-type sur la valeur de t_1 . Pour cette détermination, on estime que l'incertitude-type relative $\frac{u(t_1)}{t_1}$ est de l'ordre de 15 %.

3. Écrire, en conservant un seul chiffre significatif pour l'incertitude-type, le résultat de la mesure de la concentration en ions nitrate t_1 .

Partie B - Dosage par titrage conductimétrique des ions nitrate dans l'eau étudiée

Une autre méthode de dosage consiste à faire réagir les ions nitrate, NO_3^- , en milieu acide, avec une quantité connue d'ions Fe^{2+} . Cette quantité notée $n(\text{Fe}^{2+})$ totale est largement suffisante pour consommer tous les ions nitrate : c'est l'étape 1.

On titre ensuite les ions Fe^{2+} en excès (qui n'ont pas réagi précédemment) à l'aide d'un dosage par titrage conductimétrique : c'est l'étape 2.

Données

- Masses molaires :

$$M(\text{NO}_3^-) = 62,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ; M(\text{Fe}^{2+}) = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ; M(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 216 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- Protocole du titrage :

ÉTAPE 1 : on prélève un volume $V = 250,0 \pm 0,2 \text{ mL}$ de l'eau étudiée dans la **partie A**. On fait réagir ce volume avec une solution acidifiée contenant $n(\text{Fe}^{2+})_{\text{totale}} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ d'ions Fe^{2+} .

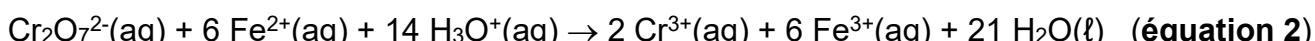
L'équation de la réaction est la suivante :



On note $n(\text{Fe}^{2+})_{\text{excès}}$ la quantité de matière en ions Fe^{2+} encore présente à l'état final de la réaction d'**équation 1**.

ÉTAPE 2 : la quantité de matière $n(\text{Fe}^{2+})$ excès est déterminée à l'aide d'un titrage par les ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ d'une solution aqueuse de dichromate de potassium pour laquelle $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = C = 5,0 \times 10^{-2} \pm 0,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

L'équation de la réaction support de ce titrage s'écrit :



La courbe du titrage obtenue est présentée dans la **figure 2** ci-dessous.

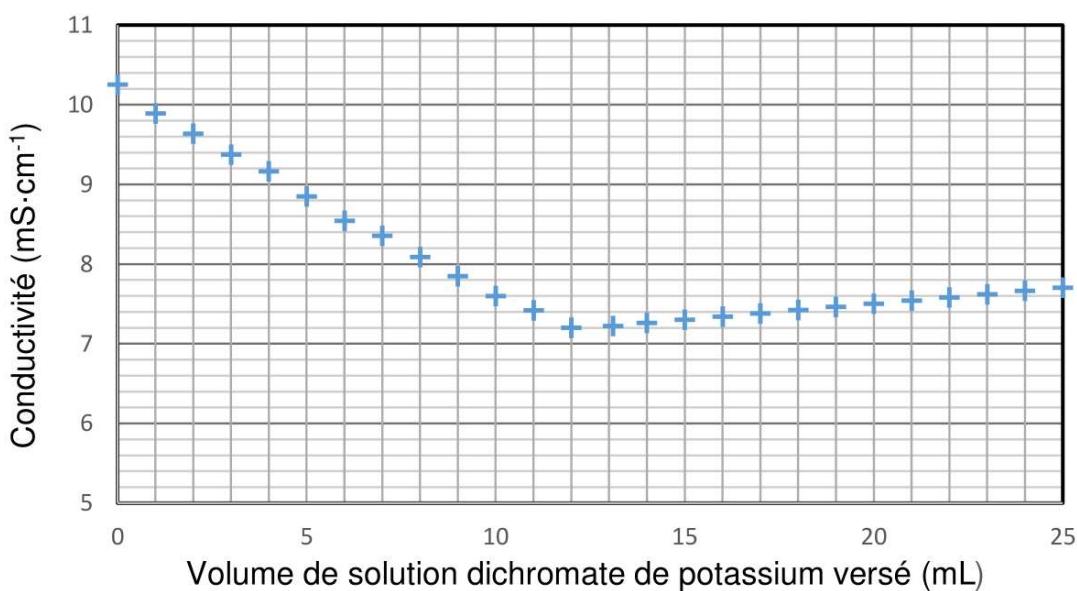


Figure 2. Courbe de titrage conductimétrique de l'eau analysée

4. Identifier le réactif titré et le réactif titrant lors du titrage de l'**ÉTAPE 2**.
5. À partir de l'exploitation de la **figure 2**, montrer que la quantité de matière des ions Fe^{2+} qui ont été versés en excès $n(\text{Fe}^{2+})_{\text{excès}}$ vaut environ 3,6 mmol.

La quantité d'ions nitrate recherchée $n(\text{NO}_3^-)$ peut être calculée à partir de la quantité d'ions Fe^{2+} initialement introduite lors de l'**ÉTAPE 1**, $n(\text{Fe}^{2+})_{\text{totale}}$, et à partir de la quantité d'ions Fe^{2+} titrée lors du titrage $n(\text{Fe}^{2+})_{\text{excès}}$ en utilisant la relation suivante :

$$n(\text{NO}_3^-) = \frac{1}{3} [n(\text{Fe}^{2+})_{\text{totale}} - n(\text{Fe}^{2+})_{\text{excès}}]$$

6. Justifier cette relation.
7. Calculer la quantité d'ion nitrate $n(\text{NO}_3^-)$ présente dans l'échantillon d'eau. En déduire que la concentration en masse en ion nitrate t_2 vaut environ 33 mg·L⁻¹.

L'incertitude-type $u(t_2)$ sur la valeur de la concentration t_2 de nitrates déterminée avec le titrage est donnée par la relation :

$$u(t_2) = t_2 \times \sqrt{\left(\frac{u(C)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(V_E)}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2}$$

avec :

- $u(V_E) = 0,5 \text{ mL}$, incertitude-type sur la valeur du volume V_E de solution titrante versée à l'équivalence.
 - $u(V)$, incertitude-type sur la valeur du volume de solution titrée V .
 - $u(C)$, incertitude-type sur la valeur de la concentration en quantité de matière $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = C$ en ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.
8. Calculer l'incertitude-type $u(t_2)$ de la teneur en ions nitrate puis donner un encadrement de la concentration en masse t_2 obtenue avec cette méthode de titrage.
 9. Conclure sur la potabilité de l'eau prélevée au regard des résultats obtenus par les deux méthodes de dosage étudiées.

Exercice 3 : L'acide formique

On se propose de vérifier la qualité d'une solution aqueuse commerciale S_0 , contenant de l'acide formique, préconisée dans la lutte contre le varroa qui est un parasite tenu pour responsable de l'affaiblissement des colonies d'abeilles.

L'étiquette du flacon de la solution commerciale porte l'indication « 65 % », qui est la valeur du pourcentage en masse d'acide formique contenu dans la solution commerciale.

On souhaite vérifier cette valeur en réalisant un titrage par suivi pH-métrique.

Données :

- Pictogramme visible sur le flacon d'acide formique :
- Densité de la solution S_0 d'acide formique : $d = 1,15$
- Masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$
- Masse molaire moléculaire de l'acide formique : $M = 46,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Couples acide / base :
 - HCOOH / HCOO⁻
 - H₂O / HO⁻



corrosif

Concentration de la solution commerciale

- Montrer que, si l'indication « 65 % » portée sur l'étiquette est exacte, la concentration en acide formique de la solution commerciale a pour valeur $C_0 = 16,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Citer deux règles de sécurité à respecter lors de l'utilisation de cette solution commerciale.

Préparation de la solution à doser

Pour effectuer le titrage, on dispose d'une solution aqueuse titrante d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration en soluté apporté $C_B = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- Écrire la réaction support du dosage.
- Définir l'équivalence et en déduire le volume $V_{B0\text{eq}}$ de solution d'hydroxyde de sodium qu'il faudrait verser à l'équivalence pour doser un volume $V_A = 10 \text{ mL}$ de solution commerciale S_0 . Commenter la valeur de $V_{B0\text{eq}}$.
- Montrer qu'une dilution au 100^{ième} de la solution S_0 permet de réaliser le dosage de $V_A = 10,0 \text{ mL}$ de cette solution diluée notée S_1 , avec un volume à l'équivalence $V_{B1\text{eq}}$ compris entre 15 mL et 20 mL.

Mise en œuvre du titrage pH-métrique d'une solution diluée S_1 de S_0 .

On dose $V_A = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution diluée S_1 de concentration $C_1 = C_0/100$, où C_0 est la concentration de la solution S_0 , à l'aide de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium précédente.

On obtient une courbe $\text{pH} = f(V_B)$ en **annexe à rendre avec la copie**, où V_B est le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versée.

- Faire un schéma annoté du dispositif utilisé pour réaliser ce titrage.
- À l'aide de la courbe $\text{pH} = f(V_B)$, déterminer si la solution d'acide formique S_0 est bien une solution à 65 %. Commenter l'écart éventuel avec cette valeur.

Évolution du pH en fonction du volume versé d'hydroxyde de sodium V_B

