

## Théorie et principes de titrage

### Exercices et solutions

#### I. Exercices

##### Exercice 1 :

1- Ecrire les demi-réactions acido-basiques relatives à :

a- L'acide nitreux  $HNO_2(aq)$  .

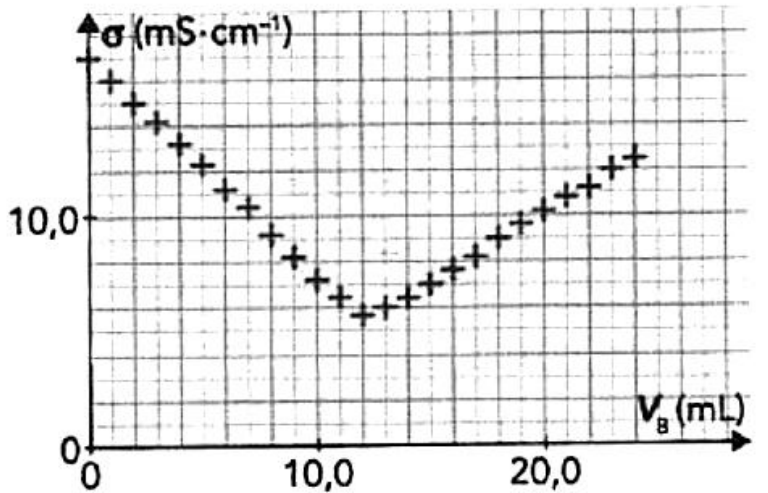
b- L'ammoniac  $NH_3(aq)$ .

2- En déduire l'équation de la réaction entre l'acide nitreux et l'ammoniac.

##### Exercice 2:

Pour déterminer la concentration  $C_0$  en acide chlorhydrique,  $H_3O^+(aq)+Cl^-(aq)$  , d'un détartrant, on dilue celui-ci 200 fois. On dose un volume  $V_A = 100,0 \text{ ml}$  de la solution diluée  $S_A$  obtenue par une solution  $S_B$  d'hydroxyde de sodium,  $Na^+(aq)+HO^-(aq)$ , de concentration  $C_B=9,6 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ .

On obtient le graphe  $\sigma = f(V_B)$ , ci-dessous.



L'équation support de la réaction de titrage est :  $H_3O^+(aq) + HO^-(aq) \rightarrow 2H_2O(l)$ .

1- Déterminer le volume équivalent  $V_E$ .

2-Déterminer l'expression de la concentration  $C_A$  en acide chlorhydrique de la solution  $S_A$ .

3-Calculer la concentration  $C_A$ . En déduire la valeur de  $C_0$ .

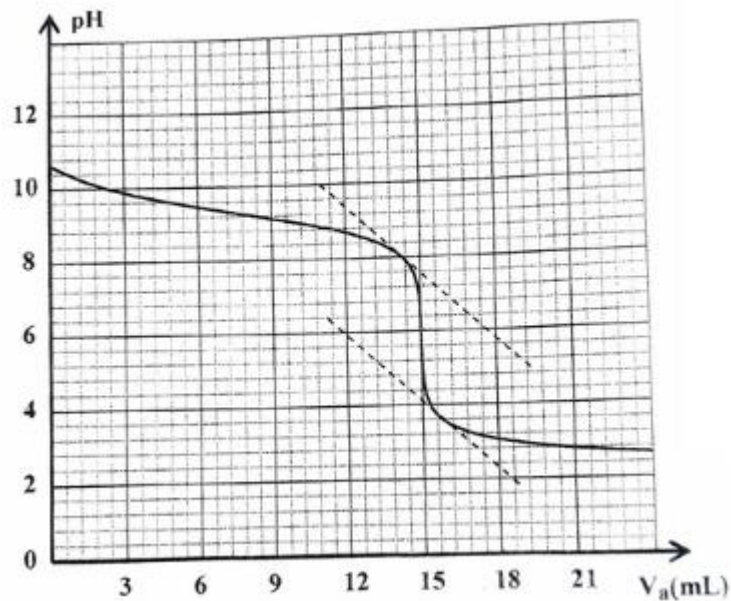
##### Exercice 3 :

Les solutions basiques aqueuses diluées d'ammoniac sont utilisées comme des produits de nettoyage.

A partir d'une solution commerciale, On prépare une solution aqueuse  $S_b$  d'ammoniac  $NH_3$  de volume  $V_b= 15 \text{ ml}$  et de concentration notée  $C_b$ .

On dose alors la solution  $S_b$  par une solution aqueuse  $S_a$  d'acide chlorhydrique

( $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ ) de concentration  $C_a = 10^{-2} \text{ mol/L}$ . On trace la courbe  $\text{pH} = f(V_a)$  pour ce dosage pH-métrique ; la courbe représente la variation du pH en fonction du volume versé  $V_a$ .



1. Relever graphiquement le pH de la solution basique d'ammoniac avant tout ajout de la solution  $S_a$ .
2. Préciser les couples acido-basiques intervenant lors du dosage.
3. Ecrire l'équation de la réaction de dosage.
4. Repérer sur le graphe de la figure les coordonnées du point d'équivalence. Parmi les indicateurs colorés ci-dessous, le quel est le plus adéquat pour réaliser le dosage ?
5. Donner, à l'équivalence la relation entre  $C_b$ ,  $C_a$ ,  $V_b$  et  $V_{aE}$  le volume versé de  $S_a$  pour atteindre l'équivalence.
6. En déduire la concentration  $C_b$  de la solution  $S_b$ .

**Données :**

Indicateur coloré	Zone de virage
Hélianthine	3,1 – 4,4
Rouge de méthyle	4,2 – 6,2
Phénolphtaléine	8,2 - 10

#### Exercice 4 :

Le bicarbonate de soude officinal utilisé en cas d'acidité excessive de l'estomac, est l'hydrogénocarbonate de sodium  $\text{NaHCO}_3$ .

On se propose de vérifier par deux méthodes le degré de pureté d'un échantillon officinal, degré défini par :  $d = \frac{m}{100}$  étant la masse (en g) de  $\text{NaHCO}_3$  contenu dans 100 g d'échantillon officinal.

- Les deux méthodes sont indépendantes.
- On donne : masse molaire de hydrogénocarbonate de sodium :  $M = 84,0 \text{ g/mol}$ .

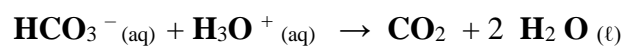
#### Première méthode :

On introduit 0,8 g de bicarbonate de soude dans une fiole jaugée de 100 mL et on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

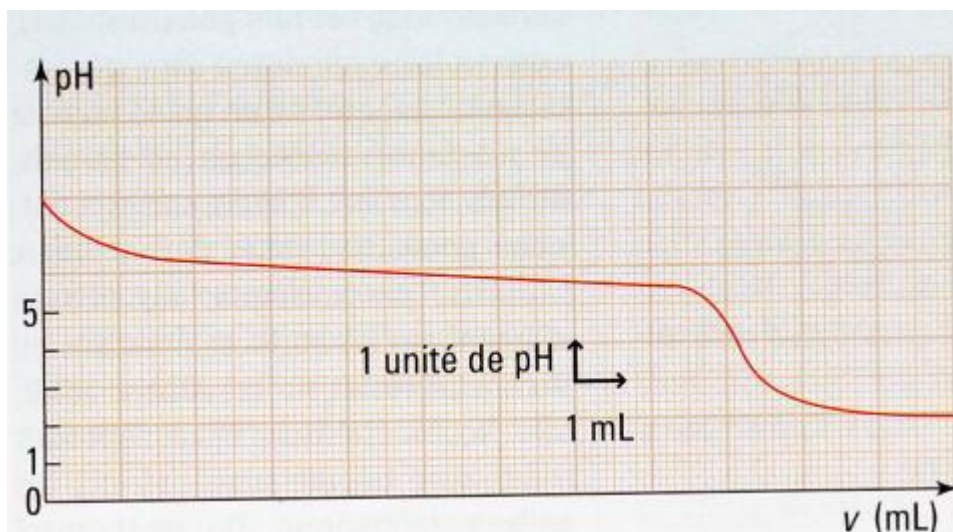
On prélève ensuite 20 mL de cette solution et on suit avec un **pH**-mètre l'évolution du **pH** lors de l'addition progressive

d'une solution diluée d'acide chlorhydrique de concentration  $C_A = 0,10 \text{ mol/L}$ .

La réaction, ayant lieu lors du dosage, est donnée par l'équation :



On trace ensuite la courbe représentative de la fonction  $\text{pH} = f(v)$  ou  $v$  est le volume d'acide versé exprimé en mL.



1)- En utilisant la courbe jointe déterminer :

a)- Le **pH** de la solution initiale d'hydrogénocarbonate de sodium.

b)- Les coordonnées du point équivalent.

2)- Quel(s) indicateur(s) coloré(s) parmi ceux cités ci-après aurait-on pu employer en l'absence de **pH**-mètre, pour déterminer le volume équivalent ?

- Justifier brièvement la réponse.

<b>Indicateur coloré</b>	<b>Zone de virage (unité pH)</b>
Hélianthine	3,1 - 4,4
Rouge de méthyle	4,2 - 6,2
Bleu de bromothymol	6,0 - 7,6
Phénolphtaléine	8,2 - 10,0

4)- Calculer la quantité de matière d'hydrogénocarbonate de sodium pur contenu dans l'échantillon de 0,8 g.

5)- En déduire le degré de pureté du bicarbonate de soude officinal.

### **Seconde méthode :**

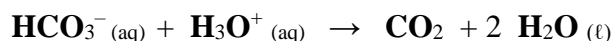
#### **1<sup>ère</sup> étape :**

On place 0,8 g de bicarbonate de soude officinal dans un erlenmeyer, on ajoute un volume  $V_0 = 25 \text{ mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration

$C_0 = 1,00 \text{ mol / L}$ .

La quantité d'acide est en excès par rapport aux ions hydrogénocarbonate.

L'équation de la réaction qui se produit est toujours ::



Le dioxyde de carbone produit se dégage spontanément et on s'assure de son élimination complète par un chauffage léger.

## 2<sup>ème</sup> étape :

On dose alors l'excès d'acide chlorhydrique à l'aide d'une solution de soude de concentration  $C_1 = 1,00 \text{ mol / L}$  que l'on verse progressivement dans la solution contenue dans l'erlenmeyer en présence d'un indicateur coloré judicieusement choisi.

Le virage de l'indicateur a lieu lorsque l'on verse  $V_{BE} \approx 15,5 \text{ mL}$  de soude.

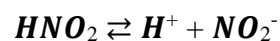
- 1)- Calculer la quantité de matière  $n_0$  d'ions oxonium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) apportés par l'acide chlorhydrique lors de la première étape.
- 2)- Écrire l'équation de la réaction ayant lieu dans la deuxième étape lors du dosage de l'excès d'acide chlorhydrique par la soude.
- 3)- Calculer la quantité de matière  $n_2$  d'ions oxonium en excès dosés par la solution de soude.
- 4)- Calculer la quantité de matière d'hydrogénocarbonate de sodium contenu dans l'échantillon de 0,8 g.
- 5)- En déduire le degré de pureté du bicarbonate de soude officinal et comparer avec le résultat obtenu lors de la première méthode.

## II. Solution des exercices

### Exercice 1 :

1- Les demi-réactions acido-basiques

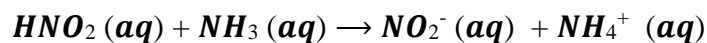
a- Acide nitreux :



b- Ammoniac :



2- Equation de la réaction :



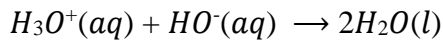
### Exercice 2

1- Détermination du volume équivalent  $V_E$ :

En utilisant le graphe on lit, le volume équivalent :  $V_E = 12,2 \text{ ml}$ .

2- Détermination de l'expression de la concentration  $C_A$  :

A l'équivalence du titrage, réactif titrant et réactif titré ont été totalement consommés et ont réagi dans les proportions stœchiométriques de l'équation de la réaction:



$n_i(H_3O^+)$  contenu dans le bécher =  $n_E(HO^-)$  versée à l'equivalence

Soit :  $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_E$

d'où :  $C_A = \frac{C_B \cdot V_E}{V_A}$

3- Calculons la concentration  $C_A$

$$C_A = \frac{9,6 \times 10^{-2} \times 12,2}{100} = 1,17 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1} \approx 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$$

La solution de détartrant ayant été 200 fois :  $C_0 = 200C_A$ .

$$C_0 = 200 \times 1,2 \times 10^{-2} = 2,4 \text{ mol. l}^{-1}$$

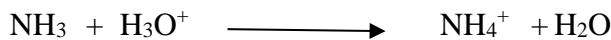
**Exercice 3 :**

1. Avant tout ajout de  $S_a$   $V_a = 0$

Graphiquement  $pH = 10,6$

2. les couples acido-basique :  $NH_4^+ / NH_3$  et  $H_3O^+ / H_2O$

3. l'équation de la réaction de dosage :



4. A l'équivalence  $pH_E = 6$  et  $V_{aE} = 15 \text{ ml}$

Puisque  $pH_E \in [4, 2_-, 6, 2]$  zone de virage ===== rouge de méthyle

5.  $C_a V_{aE} = C_b V_b$

6.  $C_b = \frac{C_a V_{aE}}{V_b} = \frac{10^{-2} \times 15 \times 10^{-3}}{15 \times 10^{-3}} = 10^{-2} \text{ mol/l}$

**Exercice 4 :**

**Première méthode :**

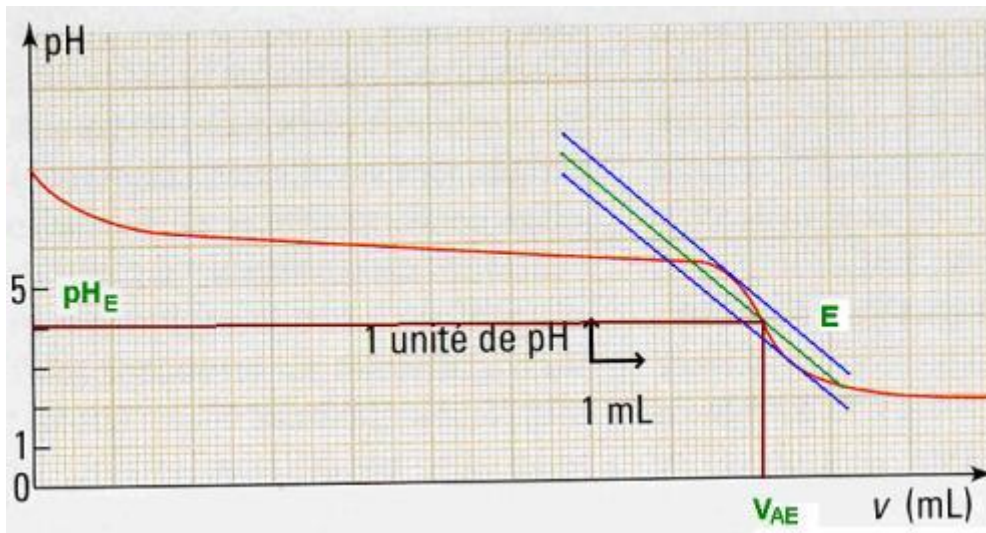
- 1)- En utilisant la courbe jointe déterminer :

- a)- Le **pH** de la solution initiale d'hydrogénocarbonate de sodium.

- Valeur du **pH** de la solution initiale : **pH**  $\approx 8,0$

- b)- Les coordonnées du point équivalent.

- Coordonnées du point équivalent : on utilise la méthode des tangentes.



- Coordonnées du point d'équivalence **E** :

-  $\text{pH}_E \approx 4,0$  et  $V_{AE} \approx 13 \text{ mL}$ .

3)- L'indicateur qui convient est :

- l'hélianthine car le **pH** du point équivalent appartient à la zone de virage de l'indicateur.

4)- Calculer la quantité de matière d'hydrogencarbonate de sodium pur contenu dans l'échantillon de 0,8 g. :

- À l'équivalence, la quantité de matière d'ions oxonium versé est égale à la quantité de matière d'ions hydrogencarbonate initialement présents.

-  $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{versé}} = n(\text{HCO}_3^-)_{\text{initial}}$

- Solution diluée d'acide chlorhydrique de concentration

$C_A = 0,10 \text{ mol / L}$  et le volume versé :

$V_{AE} \approx 13 \text{ mL}$ .

-  $n(\text{HCO}_3^-)_{\text{initial}} = C_A \times V_{AE}$

-  $n(\text{HCO}_3^-)_{\text{initial}} = 0,10 \times 13 \times 10^{-3}$

-  $n(\text{HCO}_3^-)_{\text{initial}} \approx 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol}$

5)- En déduire le degré de pureté du bicarbonate de soude officinal.

- Degré de pureté du bicarbonate de soude officinal :

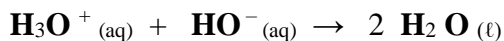
- Masse dans 100 g de solution :
- $m = 5 n (\text{HCO}_3^-)_{\text{initial}} \cdot M (\text{NaHCO}_3)$
- $m = 5 \times 1,3 \times 10^{-3} \times 84,0$
- $m \approx 0,546 \text{ g}$
- Dans 0,8 g de bicarbonate de soude officinal, il y a 0,546 g d'hydrogénocarbonate pur.
- Degré de pureté :  $d = \frac{0,546 \times 100}{0,8} \approx 68 \%$

### Seconde méthode :

1)- Quantité de matière d'ions oxonium apporté lors de la première étape :

- $n (\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{app}} = n_0 = C_0 \times V_0$
- $n (\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{app}} = n_0 = 1,00 \times 25 \times 10^{-3}$
- $n (\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{app}} = n_0 \approx 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$

2)- Équation de la réaction entre l'acide chlorhydrique et la soude :



- La réaction est rapide, unique et quasiment totale.

3)- Quantité de matière  $n_2$  d'ions oxonium en excès dosés par la solution de soude :

- À l'équivalence, la quantité de matière  $n_2$  d'ions oxonium en excès est égale à la quantité de matière de soude versé.

- $n (\text{HO}^-)_{\text{versé}} = n_2 = C_1 \times V_{\text{BE}}$
- $n (\text{HO}^-)_{\text{versé}} = n_2 = 1,00 \times 15,5 \times 10^{-3}$
- $n (\text{HO}^-)_{\text{versé}} = n_2 \approx 1,55 \times 10^{-2} \text{ mol}$

4)- La quantité de matière d'hydrogénocarbonate de sodium contenu dans l'échantillon :

Est égale à la quantité de matière d'ions oxonium ayant disparu.

- $n (\text{HCO}_3^-)_{\text{échant}} = n (\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{disp}} = n_0 - n_2$
- $n (\text{HCO}_3^-)_{\text{échant}} = 2,5 \times 10^{-2} - 1,55 \times 10^{-2}$



-  $n(\text{HCO}_3^-)_{\text{échant}} \approx 9,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$

5)- Degré de pureté du bicarbonate de soude officinal :

- Masse dans 100 g de solution :

-  $m = 5 n(\text{HCO}_3^-)_{\text{échant}} \times M(\text{NaHCO}_3)$

-  $m = 9,5 \times 10^{-3} \times 84,0$

-  $m \approx 0,798 \text{ g}$

- Dans 0,8 g de bicarbonate de soude officinal, il y a 0,798 g d'hydrogénocarbonate pur.

- Degré de pureté :  $d = \frac{0,798 \times 100}{0,8} \approx 99,75 \%$

Comparaison : Il y a un écart important entre les deux méthodes.

- La seconde méthode semble plus précise que la première méthode.

- L'incertitude sur le volume est trop importante.