

Exercices sur les titrages indirects

Sujet 1

DOCUMENT 1 :

« Une confiture doit être prise ; les fruits, cuits avec du sucre et parfois du citron, formant une pâte suffisamment épaisse.

C'est la pectine des fruits, longue chaîne moléculaire de la famille des glucides, qui est la principale responsable de cette prise. Lors de la cuisson de la confiture, les fruits se disloquent, libérant la pectine qui passe dans le jus sucré. En refroidissant, les molécules de pectine forment un réseau en s'accrochant les unes aux autres par des liaisons appelées liaisons hydrogène. Celles-ci se font entre des fonctions dites acides et alcooliques qui jalonnent la molécule de pectine, fonctions qui doivent rester libres et intactes pour ne pas entraver la formation de ce réseau. Or l'eau, qui se lie volontiers à ces fonctions, risque de prendre la place. Ainsi du sucre qui capte l'eau en excès est ajouté. De plus, du jus de citron évite que les fonctions acides de la pectine ne se dissocient. »

Extrait du site : <http://www.espace-sciences.org>

DOCUMENT 2 :

« Ajouté à un kilo de fruits, le jus d'un petit citron suffira à donner l'acidité nécessaire pour que la pectine réagisse. (...) Le jus de citron permet en outre d'éviter l'oxydation des fruits quand on les coupe et de leur conserver une belle couleur, notamment les fruits jaunes qui changent très facilement de teinte. »

Extrait de : Larousse des confitures, Ed Larousse

DONNÉES :

- La pectine est une longue molécule comportant des groupements acide -COOH et alcool. On la notera simplement en ne mettant en évidence qu'un groupement acide : RCOOH.
- Le jus de citron contient entre autres acides, de l'acide citrique (à la concentration d'environ $0,40 \text{ mol.L}^{-1}$) et de l'acide ascorbique, à une concentration moindre.
- L'acide ascorbique, ou vitamine C, ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) peut donner lieu à la demi-équation électronique suivante :



Les parties I, II et III sont indépendantes.

I – Formation du gel

- 1 – Le groupe d'atomes caractéristiques de la fonction acide est -COOH.
Quel est le groupe d'atomes caractéristiques de la fonction alcool ?
- 2 – a – L'eau se « lie volontiers à ces fonctions. » Écrire l'équation de la réaction de la pectine (RCOOH) avec l'eau.
b – Le pKa du couple RCOOH/RCOO⁻ est égal à 3,2. Placer sans justifier sur un axe de pH les domaines de prédominance des formes acide et basique de la pectine.
c – Utiliser le diagramme précédent pour commenter la phrase : « le jus d'un petit citron suffira à donner l'acidité nécessaire pour que la pectine réagisse. »

II – Conservation des fruits

- 1 - À partir des documents proposés, pourquoi peut-on dire que l'acide ascorbique est un anti-oxydant ?
- 2 - Quel autre mot peut-on utiliser plutôt que « anti-oxydant » à propos de l'acide ascorbique ? Justifier.

III – Teneur en acide ascorbique d'un jus de citron

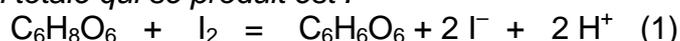
Un petit citron permet d'obtenir 6,2 mL de jus filtré. Ce jus est introduit dans une fiole jaugée de 100,0 mL que l'on complète avec de l'eau déminéralisée. On obtient 100,0 mL de solution S.

On prélève alors un volume $V_1 = 20,0$ mL de solution S que l'on introduit dans un erlenmeyer.

On ajoute un volume $V_2 = 20,0$ mL de solution de diiode de concentration $C_2 = 2,00 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

La couleur initiale brune du mélange réactionnel s'éclaircit peu à peu, mais ne disparaît pas.

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



- 1 – a – Que peut-on déduire de l'observation de l'évolution de la couleur du mélange réactionnel ?

b – Quel est l'inconvénient rencontré si on utilise la réaction (1) pour doser l'acide ascorbique ?

L'excès de diiode est alors titré par une solution de thiosulfate de sodium de concentration $C_3 = 5,00 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹, en présence d'empois d'amidon. Il faut ajouter $V_3 = 14,5$ mL de solution de thiosulfate de sodium pour obtenir la décoloration complète du milieu réactionnel.

L'équation de la réaction qui se produit est : $2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$ (2)

- 2 – En utilisant le tableau d'avancement n°1 fourni dans **I'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE**, déterminer la quantité n de diiode ayant réagi avec les ions thiosulfate.
- 3 – Compléter les cases du tableau d'avancement n°2 fourni dans l'annexe, repérées par le signe * pour déterminer la quantité n_1 d'acide ascorbique initialement présente dans l'erlenmeyer. Justifier les calculs sur la copie.
- 4 – Calculer la concentration de l'acide ascorbique dans le jus de citron testé.

ANNEXE A RENDRE AVEC LA COPIE

Tableau d'avancement n°1

Équation chimique		$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2 \text{I}^-$			
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
État initial	$X = 0$				
État intermédiaire	X				
À l'équivalence	X_E				

Tableau d'avancement n°2

Équation chimique		$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{I}_2 = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+$			
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
État initial	$X = 0$	*	*		
État intermédiaire	X	*	*		
État final	X_F	*	*		

Sujet 2

Une plante puise dans le sol des éléments chimiques nécessaires à sa croissance. Parmi ces éléments, l'azote, dont le symbole chimique est N, est l'un des plus importants pour la vie de la plante.

Dans le sol, l'azote est présent sous forme d'ions nitrate NO_3^- (aussi appelé azote nitrique) ou d'ions ammonium NH_4^+ (azote ammoniacal).

Aujourd'hui, les engrais azotés permettent l'apport de ces ions en fonction des besoins de la plante. L'utilisation de ces engrais doit être contrôlée. En effet, les ions nitrate sont peu retenus par le sol et sont entraînés dans les eaux superficielles (lacs, rivières...) et dans les eaux souterraines (nappes phréatiques). Une trop forte concentration en ions nitrate dans l'eau peut avoir des conséquences graves sur la santé des consommateurs.

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 ci-contre.

La détermination de ce pourcentage est obtenue par titrage des ions nitrate de cet engrais.

Engrais azoté liquide

24 % d'azote (N) total dont :

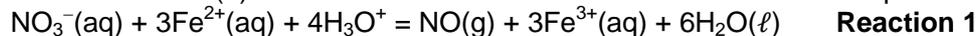
- 11 % d'azote uréique
- 6 % d'azote nitrique
- 7 % d'azote ammoniacal

1. Protocole expérimental et principe de la méthode

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 notée (S).

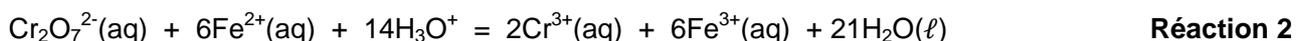
Dans un erlenmeyer, on introduit un volume $V_0 = 25,0$ mL de la solution d'engrais précédente (S) puis un volume $V_1 = 20,0$ mL d'une solution de sel de Mohr de concentration en ions fer (II) : $[\text{Fe}^{2+}] = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. Un ajout de 5 mL d'acide sulfurique permet d'acidifier le mélange.

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) de la solution de sel de Mohr selon la réaction d'équation :



Après refroidissement, les ions fer (II) en excès (ceux qui n'ont pas réagi avec les ions nitrate) sont titrés par une solution de dichromate de potassium ($2\text{K}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) de concentration $C_2 = 1,7 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en ions dichromate. L'équivalence de ce titrage est repérée grâce un indicateur coloré d'oxydoréduction : l'ortho-phénanthroline ferreuse.

L'équation de la réaction de titrage des ions fer (II) en excès par les ions dichromate s'écrit :



L'équivalence est obtenue pour un volume $V_E = 10,0$ mL de solution de dichromate de potassium versé dans l'erlenmeyer.

1.1. Cette méthode de titrage met en jeu deux réactions. Comment appelle-t-on ce type de titrage ?

1.2. Au vu des conditions expérimentales décrites ci-dessus, justifier le fait que la réaction 1 ne peut pas servir directement de réaction de titrage.

1.3. Faire le schéma annoté du dispositif de titrage.

2. Exploitation des résultats

On note :

- $n_i(\text{Fe}^{2+})$ la quantité de matière initiale en ions fer (II) 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.

2.1. Exprimer $n_R(\text{Fe}^{2+})$ en fonction de $n_i(\text{Fe}^{2+})$ et $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+})$.

2.2. Calculer la valeur de la quantité de matière initiale en ions fer (II), $n_i(\text{Fe}^{2+})$.

2.3. Titration des ions fer (II) en excès

2.3.1. Définir l'équivalence d'un titrage.

2.3.2. En complétant le tableau d'avancement de la réaction 2 sur la **FIGURE 1 DE L'ANNEXE**, montrer que la quantité de matière en ions fer (II) en excès $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+})$ dans l'erenmeyer s'exprime par :

$$n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+}) = 6 C_2 \cdot V_E.$$

Calculer $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+})$.

2.4. À l'aide de la réponse à la question 2.1, déduire la valeur de la quantité de matière $n_R(\text{Fe}^{2+})$ en ions fer (II).

2.5. On donne le tableau d'avancement de la réaction d'équation 1 ci-dessous :

Équation de la réaction étudiée	Avancement (mol)	$\text{NO}_3^-(\text{aq}) + 3\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_3\text{O}^+ = \text{NO}(\text{g}) + 3\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O}(\ell)$					
État initial (mol)	0	$n_i(\text{NO}_3^-)$	$n_i(\text{Fe}^{2+})$	Excès	0	0	Excès
Au cours de la transformation (mol)	x	$n_i(\text{NO}_3^-) - x$	$n_i(\text{Fe}^{2+}) - 3x$	Excès	x	$3x$	Excès
État final (mol)	x_f	$n_i(\text{NO}_3^-) - x_f$	$n_i(\text{Fe}^{2+}) - 3x_f$	Excès	x_f	$3x_f$	Excès

2.5.1. Exprimer $n_R(\text{Fe}^{2+})$ en fonction de l'avancement final x_f .

2.5.2. Montrer que $x_f = 1,0 \times 10^{-3}$ mol.

2.5.3. Les ions nitrate étant l'espèce limitante, en déduire la valeur de la quantité de matière en ions nitrate $n_i(\text{NO}_3^-)$ dans l'erenmeyer. En déduire la valeur de la quantité de matière en ions nitrate $n(\text{NO}_3^-)$ dans la solution (S) donc dans 2,5 g d'engrais liquide.

2.6. Le pourcentage massique P_m en azote nitrique de l'engrais peut s'exprimer par la relation ci-dessous où $M(\text{N})$ est la masse molaire atomique de l'azote :

$$P_m = \frac{n(\text{NO}_3^-) \cdot M(\text{N})}{\text{masse } m \text{ d'engrais}} \times 100$$

Calculer le pourcentage massique en azote nitrique de l'engrais titré.

Obtient-on le même ordre de grandeur que sur l'étiquette ?

Donnée :

- masse molaire atomique de l'azote : $M(\text{N}) = 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

ANNEXE DE L'EXERCICE III

Équation de la réaction de titrage	Avancement (mol)	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 6\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 14\text{H}_3\text{O}^+ = 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 6\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 21\text{H}_2\text{O}(\ell)$					
État initial (mol)	0	$n_E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$	$n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+})$	Excès	X		
État final (E) (mol)	x_E			Excès			

Figure 1. Tableau d'avancement à l'équivalence (titrage des ions Fe^{2+} en excès)