Corrigé et barème – Titrage : déterminer une quantité de matière

Le titrage direct d'une espèce en solution : titré, titrant et réaction support d'oxydoréduction ; l'évolution des quantités de matière et le changement de réactif limitant au cours du titrage ; la définition de l'équivalence et la relation entre les quantités de réactifs introduites ; le repérage de l'équivalence par un changement de couleur ; la réalisation d'un titrage et l'exploitation du volume équivalent.

Durée : 60 min – Calculatrice autorisée – Sur 20 points · Spécialité Physique-Chimie 1re

Exercice 1 – Titrer une solution de sulfate de fer(II) ★★ *(4 pts)*

a) Titré : l'**ion fer(II)** Fe^{2+}, prélevé à la pipette jaugée et placé dans le bécher (0,5 pt). Titrant : l'**ion permanganate** MnO_4^-, dans la burette graduée (0,5 pt). (1)

b) Elle doit être **rapide**, **totale** et **unique** : chaque goutte réagit aussitôt, le réactif limitant disparaît, le titrant ne réagit avec rien d'autre. (1)

c) Avant l'équivalence, le permanganate est limitant : chaque goutte se décolore, le mélange reste **presque incolore** (0,5 pt). Juste après, il est en excès : une **teinte rose** apparaît et persiste (0,5 pt). (1)

d) Ils sont apportés **en excès** par l'acide : ils ne limitent jamais la réaction et leur quantité n'est ni cherchée ni connue précisément. Seuls Fe^{2+} (concentration cherchée) et MnO_4^- (concentration connue, volume mesuré) jouent ces rôles. (1)

Méthode — Le titré est dans le bécher, le titrant dans la burette ; c'est l'espèce colorée en excès après l'équivalence qui signale celle-ci.

Exercice 2 – Avant et après l'équivalence ★★ *(4 pts)*

a) $n_0(H_2O_2) = 5{,}00 \times 10^{-2} \times 0{,}0200 = \mathbf{1{,}00 \times 10^{-3}\ mol}$ (0,5 pt). $n_E(MnO_4^-) = 2 \div 5 \times 1{,}00 \times 10^{-3} = 4{,}00 \times 10^{-4}$ mol, $V_E = 4{,}00 \times 10^{-4} \div 2{,}00 \times 10^{-2} = \mathbf{20{,}0\ mL}$ (0,5 pt). (1)

b) $n(MnO_4^-) = 2{,}00 \times 10^{-2} \times 10{,}0 \times 10^{-3} = 2{,}00 \times 10^{-4}$ mol, $x_{max} = 1{,}00 \times 10^{-4}$ mol (contre $2{,}00 \times 10^{-4}$ mol pour H_2O_2) : le **permanganate est limitant** (0,5 pt). Il reste $1{,}00 \times 10^{-3} - 5 \times 1{,}00 \times 10^{-4} = \mathbf{5{,}00 \times 10^{-4}\ mol}$ de H_2O_2 (0,5 pt). (1)

c) Au-delà de 20,0 mL, H_2O_2 a disparu : le permanganate s'accumule. $n = 2{,}00 \times 10^{-2} \times (25{,}0 - 20{,}0) \times 10^{-3} = \mathbf{1{,}00 \times 10^{-4}\ mol}$. (1)

d) Avant 20,0 mL, le titrant MnO_4^- est limitant ; après, c'est le titré H_2O_2 : le réactif limitant change **à l'équivalence**, quand les deux ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. (1)

Erreur fréquente — Croire que le titré est limitant dès le début : avant l'équivalence, c'est toujours le titrant versé qui est entièrement consommé.

Exercice 3 – La relation à l'équivalence ★★ *(4 pts)*

a) L'équivalence est l'état pour lequel le titré initial et le titrant versé ont été introduits dans les **proportions stœchiométriques** de l'équation : les deux sont entièrement consommés. (1)

b) À l'équivalence : $n_E(Cr_2O_7^{2-}) - x_E = 0$ et $n_0(Fe^{2+}) - 6x_E = 0$ (0,5 pt), d'où $\mathbf{n_0(Fe^{2+}) = 6\ n_E(Cr_2O_7^{2-})}$ (0,5 pt). (1)

c) $n_E(Cr_2O_7^{2-}) = 1{,}20 \times 10^{-2} \times 14{,}5 \times 10^{-3} = 1{,}74 \times 10^{-4}$ mol ; $n_0(Fe^{2+}) = 6 \times 1{,}74 \times 10^{-4} = 1{,}044 \times 10^{-3}$ mol (0,5 pt) ; $C = 1{,}044 \times 10^{-3} \div 0{,}0200 \approx \mathbf{5{,}22 \times 10^{-2}\ mol{\cdot}L^{-1}}$ (0,5 pt). (1)

d) Il trouve $C = C_B V_E \div V_A = 1{,}74 \times 10^{-4} \div 0{,}0200 = \mathbf{8{,}70 \times 10^{-3}\ mol{\cdot}L^{-1}}$, six fois trop peu (0,5 pt) : cette égalité suppose 1 ion fer(II) pour 1 ion dichromate, alors qu'il en faut 6 (0,5 pt). (1)

Méthode — Chaque quantité se divise par son propre nombre stœchiométrique : $n_0(\text{titré}) \div a = C_B V_E \div b$.

Exercice 4 – Le thiosulfate d'un bain fixateur ★★★ *(4 pts)*

a) Avant l'équivalence, le diiode versé est limitant et consommé : le mélange reste incolore. À la première goutte en excès, le diiode colore l'empois : **teinte bleu foncé persistante**. (1)

b) $n_0(S_2O_3^{2-}) \div 2 = n_E(I_2) \div 1$, soit $\mathbf{n_0(S_2O_3^{2-}) = 2\ n_E(I_2)}$. (1)

c) $n_E(I_2) = 5{,}00 \times 10^{-3} \times 15{,}6 \times 10^{-3} = 7{,}80 \times 10^{-5}$ mol ; $n_0(S_2O_3^{2-}) = 1{,}56 \times 10^{-4}$ mol ; solution diluée : $\mathbf{1{,}56 \times 10^{-2}\ mol{\cdot}L^{-1}}$ (0,5 pt) ; bain : $50 \times 1{,}56 \times 10^{-2} = \mathbf{0{,}780\ mol{\cdot}L^{-1}}$ (0,5 pt). (1)

d) $(0{,}80 - 0{,}780) \div 0{,}80 = 0{,}025$, soit un écart de **2,5 %** (0,5 pt) : le bain a la concentration visée, aux incertitudes près (0,5 pt). (1)

Erreur fréquente — Oublier le facteur 50 de la dilution : on donnerait la concentration de la solution titrée, cinquante fois trop petite pour le bain.

Exercice 5 – Protocole et erreurs de manipulation ★★★ *(4 pts)*

a) Rincer la burette à l'eau distillée puis avec un peu de **solution titrante**, la remplir, **chasser la bulle d'air** sous le robinet et ajuster au zéro (lecture en haut du ménisque, la solution de permanganate étant très foncée). (1)

b) Il encadre V_E rapidement (0,5 pt). Le second, sur une nouvelle prise d'essai, va vite jusqu'à 12 mL puis se fait **goutte à goutte** jusqu'à la teinte rose persistante (0,5 pt). (1)

c) $n_0(Fe^{2+}) = 5 \times 1{,}00 \times 10^{-2} \times 12{,}40 \times 10^{-3} = 6{,}20 \times 10^{-4}$ mol (0,5 pt) ; $C = 6{,}20 \times 10^{-4} \div 0{,}0100 = \mathbf{6{,}20 \times 10^{-2}\ mol{\cdot}L^{-1}}$ (0,5 pt). (1)

d) L'eau de la pipette dilue la solution prélevée : la prise d'essai contient moins d'ions fer(II), **V_E est trop petit** (0,5 pt) et la **concentration trouvée est sous-estimée** (0,5 pt). Il fallait rincer la pipette avec la solution à titrer. (1)

Méthode — Rincer chaque verrerie avec la solution qu'elle va contenir ; l'eau ajoutée dans le bécher, elle, ne change rien.

Ce document est la propriété intellectuelle de Ben, professeur particulier (benprofparticulier.fr), protégée par le Code de la propriété intellectuelle (art. L. 111-1 et L. 122-4). Il est mis à disposition pour un usage personnel de révision. Toute reproduction, diffusion, mise en ligne ou revente, totale ou partielle, sans autorisation écrite est interdite et constitue une contrefaçon (art. L. 335-2).