

EXERCICES TITRAGES EN RETOUR

Exercice 1. TITRAGE DES IONS NITRATE DANS UN ENGRAIS

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

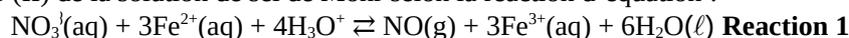
1. Protocole expérimental et principe de la méthode

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) : $[\text{Fe}^{2+}] = 0,20$ mol.L⁻¹.

Un ajout de 5 mL d'acide sulfurique permet d'acidifier le mélange.

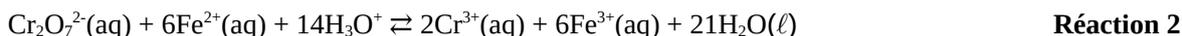
L'ensemble est porté à une douce ébullition car la réaction est lente. Les ions nitrate de l'engrais réagissent de façon totale avec les ions fer (II) de la solution de sel de Mohr selon la réaction d'équation :



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 $C_2 = 1,7 \times 10^{-2}$ 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.

Q1. Cette méthode de titrage met en jeu deux réactions. Comment appelle-t-on ce type de titrage ?

Q2. Au vu des conditions expérimentales décrites ci-dessus, justifier le fait que la réaction 1 ne peut pas servir directement de réaction 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.

Q3. Exprimer $n_R(\text{Fe}^{2+})$ en fonction de $n_i(\text{Fe}^{2+})$ et $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+})$.

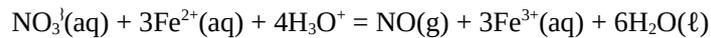
Q4. Calculer la valeur de la quantité de matière initiale en ions fer (II), $n_i(\text{Fe}^{2+})$.

Q5. Définir l'équivalence d'un titrage.

Q6. En partant de la réaction 2, montrer que la quantité de matière en ions fer (II) en excès $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+})$ dans l'erlenmeyer s'exprime par : $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+}) = 6 C_2 \cdot V_E$. Calculer $n_{\text{ex}}(\text{Fe}^{2+})$.

Q7. À l'aide de la réponse à la question **Q3**, déduire la valeur de la quantité de matière $n_R(\text{Fe}^{2+})$ en ions fer (II).

En partant de la réaction d'équation 1 ci-dessous :



Q8. Déterminer une relation entre $n_R(\text{Fe}^{2+})$ et la quantité de matière en ions nitrate $n_i(\text{NO}_3^-)$ dans l'erlenmeyer.

Q9. 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.

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 :

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

Q10. 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 : $M(\text{N}) = 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 2. Détermination du degré alcoolique d'un vin

Le degré alcoolique d'un vin est le pourcentage volumique d'alcool mesuré à une température de 20 °C. Pour déterminer le degré alcoolique d'un vin, il faut d'abord isoler l'alcool des autres composés du vin (acides, matières minérales, sucres, esters...) en réalisant une distillation. Cette méthode de séparation ne permet pas d'obtenir de l'éthanol pur mais un mélange eau – éthanol dont les proportions sont constantes. Il est donc nécessaire d'ajouter de l'eau au vin pour être sûr de recueillir pratiquement tout l'éthanol contenu dans celui-ci.

La solution aqueuse d'éthanol est ensuite ajustée à 100 mL avec de l'eau distillée, pour simplifier les calculs.

Puis l'alcool est oxydé quantitativement en acide acétique (éthanoïque) par un excès de dichromate de potassium.

L'oxydant excédentaire est ensuite dosé par une solution de sel de Mohr. Ce dosage est appelé dosage indirect (ou en retour).

Les données nécessaires sont en fin d'énoncé.

I. Préparation de la solution à titrer

Pour ce dosage, on prélève 10,0 mL de vin auxquels on ajoute environ 50 mL d'eau. On distille ce mélange et on recueille un volume de 42 mL de distillat (noté S_1). On considère qu'il contient alors tout l'éthanol du vin.

On complète S_1 à 100,0 mL avec de l'eau distillée. On obtient ainsi une solution notée S_2 . S_2 contient donc l'éthanol présent dans les 10 mL de vin prélevé, dilué 10 fois.

III. Réaction entre l'éthanol et le dichromate de potassium

Dans un erlenmeyer, on mélange $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de solution S_2 , $V_1 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution de dichromate de potassium ($2 \text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}$) de concentration $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et environ 10 mL d'acide sulfurique concentré.

On bouche l'erlenmeyer et on laisse réagir pendant environ 30 minutes. On obtient alors une solution verdâtre appelée S_3 .

L'équation de la réaction entre l'ion dichromate et l'éthanol est :



Q11. Justifier la couleur de la solution S₃.

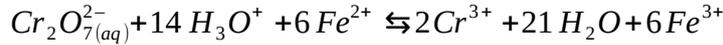
Q12. Pourquoi doit-on boucher l'erenmeyer ?

Q13. Montrer que la relation entre la quantité n₀ d'éthanol oxydé et la quantité n(Cr₂O₇²⁻) restant d'ions dichromate restant après cette oxydation est : n(Cr₂O₇²⁻) restant = C₁.V₁ - n₀.

Dosage de l'excès du dichromate de potassium.

On dose alors les ions dichromate en excès avec une solution de sel de Mohr de concentration C₂ = 5,00.10⁻¹ mol.L⁻¹. Le volume de solution de sel de Mohr nécessaire pour atteindre l'équivalence (repérée à l'aide d'un indicateur de fin de réaction) est V₂ = 7,6 mL.

L'équation de la réaction entre les ions fer II et les ions dichromate est :



Q1. En partant du titrage, montrer que : n₀ = C₁.V₁ - C₂.V₂.

Q2. Calculer n₀.

Q3. Déterminer le degré alcoolique du vin étudié.

Correction du degré.

L'étiquette de la bouteille indique que le vin a un degré alcoolique d = 12°. Cette indication est le résultat d'un contrôle (alcoométrie directe) réalisé à l'aide d'un densimètre (aussi appelé alcoomètre) directement gradué en degré alcoolique.

La densité (donc le degré alcoolique) varie avec la température et les densimètres utilisés sont étalonnés pour 20 °C. Pour comparer le résultat du dosage précédent réalisé à 21 °C et l'indication portée sur l'étiquette, il faut apporter une correction au degré lu sur l'étiquette (voir tableau ci-dessous).

Q4. Quelle correction doit-on apporter à la valeur d = 12° inscrite sur l'étiquette ?

Q5. Le résultat du dosage est-il alors en accord avec la valeur corrigée de ce degré ?

Données :

Masse volumique de l'éthanol : 0,78 g.mL⁻¹
Masse molaire de l'éthanol : M = 46 g.mol⁻¹

Couples oxydant-réducteur mis en jeu :

- Acide éthanoïque / Éthanol
CH₃COOH / CH₃CH₂OH
(incolore) / (incolore)
- Ion dichromate / Ion chrome
Cr₂O₇²⁻ / Cr³⁺
(orange) / (vert)
- Ion fer III / Ion fer II
Fe³⁺ / Fe²⁺
(rouille) / (verdâtre)

Les valeurs du tableau correspondent à la correction à apporter au degré lu.

t °C	Degré alcoolique lu à t °C sur l'alcoomètre								
	8	9	10	11	12	13	14	15	16
15	+ 0.72	+ 0.77	+ 0.82	+ 0.87	+ 0.94	+ 1.01	+ 1.09	+ 1.17	+ 1.26
16	+ 0.58	+ 0.62	+ 0.66	+ 0.71	+ 0.76	+ 0.82	+ 0.83	+ 0.94	+ 1.01
17	+ 0.46	+ 0.48	+ 0.51	+ 0.55	+ 0.58	+ 0.63	+ 0.67	+ 0.71	+ 0.76
18	+ 0.31	+ 0.33	+ 0.34	+ 0.36	+ 0.39	+ 0.42	+ 0.45	+ 0.47	+ 0.50
19	+ 0.16	+ 0.16	+ 0.17	+ 0.18	+ 0.20	+ 0.21	+ 0.23	+ 0.24	+ 0.26
21	- 0.16	- 0.17	- 0.17	- 0.18	- 0.19	- 0.20	- 0.21	- 0.24	- 0.26
22	- 0.34	- 0.35	- 0.37	- 0.40	- 0.42	- 0.44	- 0.46	- 0.48	- 0.51
23	- 0.51	- 0.54	- 0.56	- 0.60	- 0.63	- 0.67	- 0.71	- 0.74	- 0.78

Document : Chambre de l'Agriculture de la Gironde.

Exemple : on lit sur l'alcoomètre : 16,0 % à 18°C
A 20°C : 16,0 + 0,5 = 16,5 %.

CORRECTION TITRAGE EN RETOUR

Exercice 1. TITRAGE DES IONS NITRATE DANS UN ENGRAIS

Protocole expérimental et principe de la méthode

Q1. Ce type de titrage est appelé titrage indirect ou titrage en retour.

Q2. La réaction 1 ne peut pas servir directement de réaction de titrage, car elle est lente, contrairement à une réaction de titrage

Exploitation des résultats

Q1. $n_i(F e^{2+}) = n_R(F e^{2+}) + n_{ex}(F e^{2+})$
 $n_R(F e^{2+}) = n_i(F e^{2+}) - n_{ex}(F e^{2+})$

Q2. $n_i(F e^{2+}) = C \times V = 0,20 \times 0,020 = 4,0 \times 10^{-3} mol$

Q3. L'équivalence d'un titrage est le point où la quantité de réactif titrant ajoutée est exactement égale à la quantité de réactif titré présente dans la solution.

Q4.

Équation de la réaction étudiée	Avct (mol)	$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 6Fe^{2+}(aq) + 14H_3O^+(aq) \rightleftharpoons 2Cr^{3+}(aq) + 6Fe^{3+}(aq) + 21H_2O(\ell)$					
	0	$n_i(Cr_2O_7^{2-})$	$n_i(Fe^{2+})$	Excès	0	0	Excès
Au cours de la transformation	x	$n_i(Cr_2O_7^{2-}) - x$	$n_i(Fe^{2+}) - 6x$	Excès	x	3x	Excès
État final	x_i	$n_i(n_i(Cr_2O_7^{2-})) - x_i$	$n_i(Fe^{2+}) - 6x_i$	Excès	x_i	$3x_i$	Excès

Par un Bilan molaire à l'équivalence :

$$\frac{n(Cr_2O_7^{2-})}{1} = \frac{n_{ex}(Fe^{2+})}{6} = \frac{n(Cr^{3+})}{2} = \frac{n(Fe^{3+})}{6}$$

$$\frac{n(Cr_2O_7^{2-})}{1} = \frac{n_{ex}(Fe^{2+})}{6}$$

$$n_{ex}(Fe^{2+}) = 6 \times n(Cr_2O_7^{2-})$$

or $n(Cr_2O_7^{2-}) = C_2 \times V_E$ donc $n_{ex}(Fe^{2+}) = 6 \times C_2 \times V_E = 6 \times 1,7 \times 10^{-2} \times 10 \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-3} mol$

Q5. $n_R(Fe^{2+}) = n_i(Fe^{2+}) - n_{ex}(Fe^{2+})$
 $n_R(Fe^{2+}) = 4,0 \times 10^{-3} - 1,0 \times 10^{-3} = 3,0 \times 10^{-3} mol$

Q6. en partant de la réaction 1, on peut écrire le bilan molaire suivant :

$$\frac{n(NO_3^-)}{1} = \frac{n_R(Fe^{2+})}{3} = \frac{n(NO)}{1} = \frac{n(Fe^{3+})}{3}$$

$$n(NO_3^-) = \frac{n_R(Fe^{2+})}{3} = \frac{3,0 \times 10^{-3}}{3} = 1,0 \times 10^{-3} mol$$

Q7. La quantité de matière contenue dans les 250mL est 10 fois plus importante que celle contenue dans les 25 mL.

$$n(NO_3^-) = n_i(NO_3^-) \times \frac{250}{25} = 1,0 \times 10^{-3} \times 10 = 1,0 \times 10^{-2} mol$$

Q8. $P_m = \frac{n(NO_3^-) \times M(N)}{masse\ m\ d'engrais} \times 100 = \frac{1,0 \times 10^{-2} \times 14}{2,5} \times 100 = 5,6\%$ Oui, on obtient le même ordre de grandeur que sur l'étiquette (6 %).