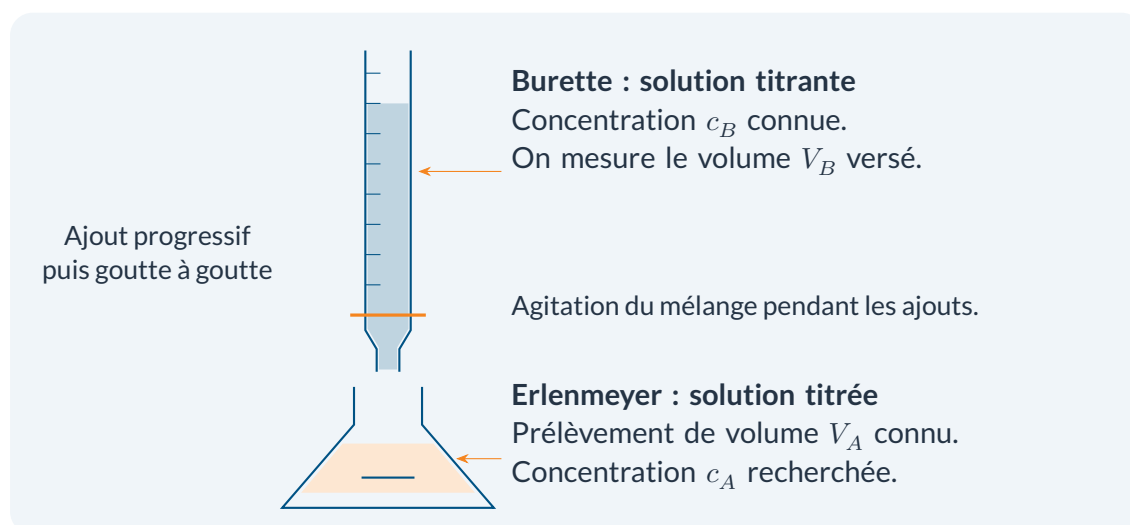




Titrages colorimétriques

Comprendre l'équivalence. Lire une mesure.

Retrouver la composition d'un échantillon.



- I **Cours et savoir-faire** Les notions, les choix et les étapes.
- II **Exercices** 32 énoncés originaux et progressifs.
- III **Corrections détaillées** Les raisons, les calculs et les contrôles.

MODE D'EMPLOI

Apprendre, puis s'entraîner

Comprendre une méthode permet de l'adapter à une situation nouvelle.

Accès directs : cours p. 3; exercices p. 15; corrections p. 35.

Comment avancer dans ce chapitre

Lis une notion, puis refais l'exemple sans regarder les lignes suivantes. Les questions « À toi de jouer » servent à vérifier immédiatement une idée. Leurs réponses sont données juste après : masque-les le temps de chercher.

**DÉFINITION** Comprendre les mots

Les définitions nomment les objets et donnent le sens des symboles.

**SAVOIR-FAIRE** Choisir une démarche

Les savoir-faire montrent comment reconnaître la situation, choisir un outil et terminer le calcul.

**POINT DE VIGILANCE** Repérer une confusion

Une erreur expliquée est plus utile qu'une règle mémorisée sans condition.



Vérifier. Une valeur cohérente, une unité correcte ou une vérification par substitution aide à détecter une erreur. Ce contrôle complète le raisonnement.

Les trois temps de l'entraînement

Les exercices 1 à 10 installent les bases; 11 à 24 demandent de choisir et combiner les méthodes; 25 à 32 proposent des problèmes, des lectures critiques et une synthèse. Travaille sur un cahier à côté du document.



Le déclic. Lorsque tu corriges un exercice, explique à voix haute pourquoi chaque étape est possible. Refaire seulement les nombres ne suffit pas à comprendre la méthode.

I · PRÉREQUIS

Ce que l'on sait déjà mesurer

Relier concentration, volume et quantité de matière.

Pour une solution de concentration en quantité de matière c et un prélèvement de volume V , la quantité prélevée est $n = cV$. Dans ce chapitre : c en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, V en L et n en mol.



SAVOIR-FAIRE Convertir avant de multiplier

On prélève 15,0 mL d'une solution à $0,0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume est $15,0 \times 10^{-3} \text{ L}$. Alors

$$n = 0,0200 \times 0,0150 = 3,00 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0,300 \text{ mmol}.$$

Les coefficients règlent les proportions

Dans $2\text{A} + 3\text{B} \rightarrow \text{produits}$, une consommation de $2x$ mol de A s'accompagne d'une consommation de $3x$ mol de B. Les quantités consommées sont dans le rapport $2/3$, pas nécessairement égales.



POINT DE VIGILANCE Quantité et concentration

Deux prélèvements de même concentration peuvent contenir des quantités différentes si leurs volumes diffèrent. Doubler V à c fixé double n .



À TOI DE JOUER Diagnostic

Quelle quantité contient 20,0 mL d'une solution à $0,0300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$? Pour $2\text{A} + 3\text{B}$, combien de B faut-il consommer avec 0,400 mmol de A?

Réponse pour te vérifier : 0,600 mmol dans le prélèvement; 0,600 mmol de B car on multiplie la quantité de A par $3/2$.

I • COMPRENDRE

Mesurer par une réaction chimique

Une quantité connue permet d'en retrouver une inconnue.



DÉFINITION Dosage et titrage

Un dosage détermine la quantité ou la concentration d'une espèce. Un **titrage** utilise une réaction chimique entre cette espèce, appelée réactif titré, et un réactif ajouté progressivement, appelé réactif titrant.

Le titrant a une concentration connue. Mesurer combien il en faut pour consommer le réactif titré permet de retrouver la quantité initiale de ce dernier.

Trois conditions à vérifier

La réaction support doit être suffisamment rapide, quantitative dans les conditions de l'expérience et de stœchiométrie connue, sans réaction parasite significative. Sinon, le volume mesuré ne se traduit pas simplement en quantité de l'espèce recherchée.



POINT DE VIGILANCE Le titrage transforme l'échantillon

On effectue généralement la mesure sur un prélèvement. Les quantités consommées dans ce prélèvement ne sont pas les quantités contenues dans le flacon entier.

Deux méthodes de dosage à distinguer

Le dosage par étalonnage compare une mesure à des solutions connues. Le titrage fait réagir une quantité inconnue avec une quantité connue. Tous deux peuvent déterminer une concentration; ils utilisent des informations différentes.



À TOI DE JOUER Nommer les rôles

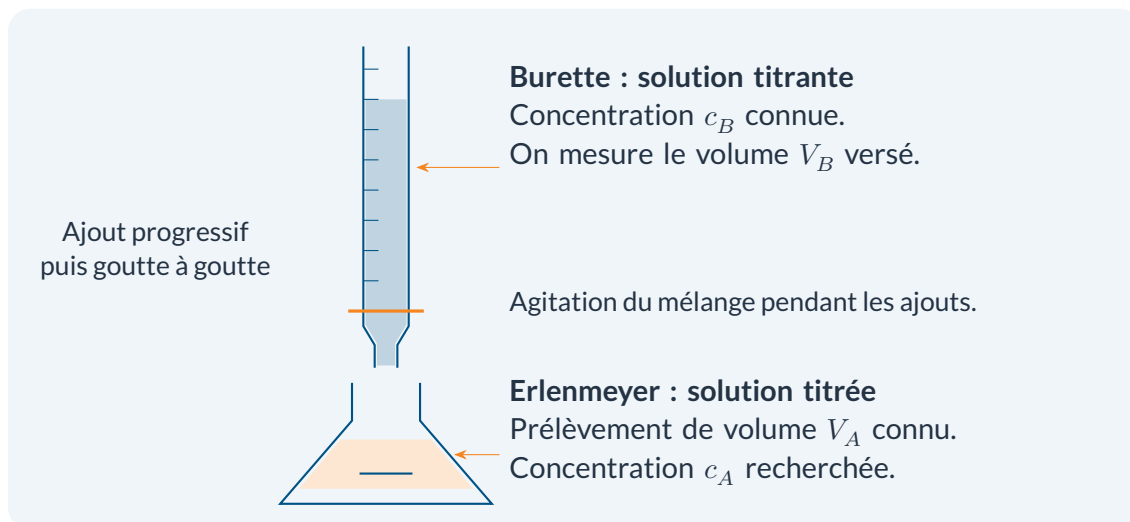
Une solution de diiode de concentration inconnue est placée dans l'erlenmeyer. On lui ajoute du thiosulfate de concentration connue. Qui est titré? Qui est titrant?

Réponse pour te vérifier : Le diiode est titré; les ions thiosulfate constituent le réactif titrant. La burette contient leur solution.

I • EXPÉRIMENTER

Lire le montage

Une burette mesure ce qui a été ajouté.



SAVOIR-FAIRE Mesurer les bons volumes

Une pipette jaugée munie d'une propipette sert à prélever précisément V_A . La burette permet de lire le volume de titrant ajouté. Si elle indique V_i au départ et V_f à la fin, le volume versé est $V_B = V_f - V_i$. Une lecture initiale à 1,20 mL et une lecture finale à 13,65 mL correspondent à 12,45 mL versés.

Pour une solution transparente, on lit le bas du ménisque à hauteur des yeux. Si la coloration empêche cette lecture, on suit la convention du protocole et on la conserve pour les deux lectures. La burette est rincée avec le titrant; la pipette avec la solution à prélever. On vérifie l'absence de bulle dans l'embout et on retire l'entonnoir avant les mesures.



Vérifier. Les graduations de la burette augmentent vers le bas. La différence finale moins initiale doit être positive.

Au laboratoire, on suit les consignes de protection, de manipulation et de collecte des déchets du protocole encadré. Les données de calcul ne constituent pas à elles seules un protocole expérimental.

I • COMPRENDRE

L'équivalence

Le bon rapport, pas forcément les mêmes quantités.



DÉFINITION Équivalence d'un titrage direct

L'équivalence est atteinte lorsque les réactifs titré et titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support. On note V_E le volume de titrant alors ajouté.

Pour une réaction quantitative $aA + bB \rightarrow \text{produits}$, A étant titré et B titrant, les deux réactifs peuvent être entièrement consommés simultanément à l'équivalence :

$$\frac{n_{A,0}}{a} = \frac{n_{B,E}}{b}$$

Les deux rapports ont l'unité d'une quantité de matière et donnent le même avancement. $n_{A,0}$ est la quantité initialement prélevée; $n_{B,E}$ est la quantité *introduite* à l'équivalence, pas une quantité restante.



SAVOIR-FAIRE Avec deux coefficients différents

Si $a = 1$ et $b = 2$, il faut deux fois plus de B que de A. Pour $n_{A,0} = 0,250$ mmol, il faut $n_{B,E} = 0,500$ mmol. Dire « à l'équivalence, les quantités sont égales » serait faux.



POINT DE VIGILANCE Équivalence et repérage expérimental

L'équivalence est une situation chimique. Le changement de couleur est un moyen de la repérer. Une teinte persistante peut nécessiter un très léger excès de titrant : l'observation approche alors l'équivalence avec la précision de l'expérience.



À TOI DE JOUER Les volumes sont-ils égaux ?

À l'équivalence, doit-on forcément avoir $V_E = V_A$?

Réponse pour te vérifier : Non. Les volumes dépendent aussi des concentrations et des coefficients stœchiométriques.

I · SAVOIR-FAIRE 1

Retrouver une concentration

Partir de l'équation avant d'écrire une formule.

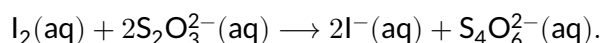
Pour $aA + bB \rightarrow$ produits, avec A titré et B titrant : $n_{A,0} = c_A V_A$ et $n_{B,E} = c_B V_E$. Concentrations en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, volumes en L, quantités en mol.

$$\frac{c_A V_A}{a} = \frac{c_B V_E}{b} \Rightarrow c_A = \frac{a}{b} \frac{c_B V_E}{V_A}$$



SAVOIR-FAIRE Un dosage du diiode

La réaction support est :



Le diiode est titré par les ions thiosulfate. On prélève $V_A = 10,0 \text{ mL}$, on utilise $c_B = 0,0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et on repère $V_E = 14,0 \text{ mL}$.

1 · Équivalence $n(\text{I}_2) = n_E(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})/2$.

2 · Quantité mesurée $n_E = 0,0200 \times 0,0140 = 2,80 \times 10^{-4} \text{ mol}$, donc $n(\text{I}_2) = 1,40 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

3 · Concentration $c_A = n(\text{I}_2)/V_A = (1,40 \times 10^{-4})/0,0100 = 0,0140 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



Vérifier. La quantité de titrant versée vaut deux fois la quantité de diiode du prélèvement. Le facteur 1/2 doit apparaître quelque part dans le calcul.



À TOI DE JOUER Un volume doublé

Avec la même solution de diiode et le même titrant, quel volume équivalent attend-on pour 20,0 mL prélevés?

Réponse pour te vérifier : 28,0 mL : la quantité à titrer est doublée. La concentration calculée reste identique.

I · SAVOIR-FAIRE 2

Suivre le réactif limitant

Avant et après l'équivalence, le réactif en excès change.

On titre les ions fer(II) par les ions permanganate en milieu suffisamment acide. Les ions hydrogène sont maintenus en excès et ne limitent pas la réaction :



Prenons un prélèvement contenant 0,600 mmol de fer(II).

Le titrant est à 0,0100 mol · L⁻¹, soit 0,0100 mmol · mL⁻¹.

À l'équivalence, $n_E(\text{MnO}_4^-) = 0,600/5 = 0,120$ mmol, d'où $V_E = 12,0$ mL.

Volume ajouté	Réactif limitant	Ce qui reste après réaction
$V_B < V_E$	Permanganate	Du fer(II), aucun permanganate dans le modèle total.
$V_B = V_E$	Proportions stœchiométriques	Aucun de ces deux réactifs. Les produits sont présents.
$V_B > V_E$	Fer(II)	Un excès de permanganate, aucun fer(II).



SAVOIR-FAIRE Vérifier avec trois ajouts

À 8,0 mL, on a apporté 0,080 mmol de permanganate : il consomme 0,400 mmol de fer(II), dont il reste 0,200 mmol. À 12,0 mL, les deux réactifs sont épuisés. À 16,0 mL, on a apporté 0,160 mmol de permanganate ; seulement 0,120 réagit. Il reste donc 0,040 mmol de permanganate.



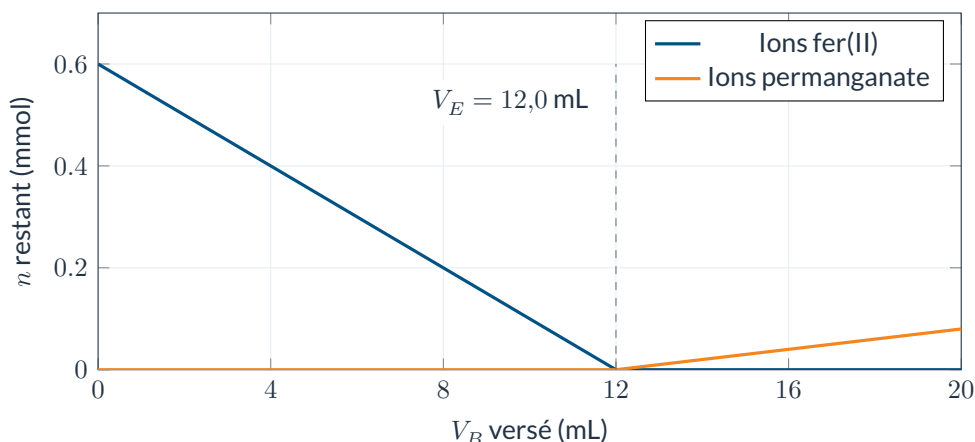
POINT DE VIGILANCE Ne pas prolonger une droite sous zéro

La quantité de fer(II) ne continue pas à diminuer après son épuisement. Elle reste nulle. Une quantité négative révèle une expression utilisée en dehors de son domaine de validité.

I · LIRE UN GRAPHIQUE

Une mesure, deux régimes

Chaque point décrit le mélange après consommation du réactif limitant.



Lire en trois temps

1. Choisis un volume sur l'axe horizontal : c'est le volume cumulé de titrant versé.
2. Remonte jusqu'à la courbe de l'espèce étudiée.
3. Lis la quantité *restante* sur l'axe vertical, en mmol.

Avant 12,0 mL, la quantité de fer(II) diminue ; celle de permanganate restante est nulle. Après 12,0 mL, le fer(II) est épuisé et le permanganate s'accumule.



POINT DE VIGILANCE Ajouté ne signifie pas restant

Du permanganate est ajouté dès le premier millilitre. Pourtant, avant l'équivalence, sa quantité restante après réaction vaut zéro parce qu'il est entièrement consommé.

Ces lignes représentent des **quantités**, pas des concentrations. Le volume total du mélange augmente pendant l'ajout ; pour obtenir une concentration, il faudrait diviser chaque quantité restante par ce volume total.



À TOI DE JOUER Vérifier sa lecture

À 4,0 mL, combien reste-t-il de fer(II) ? Quelle quantité de permanganate a été versée ?

Réponse pour te vérifier : Il reste 0,400 mmol de fer(II). On a versé 0,0400 mmol de permanganate ; il n'en reste pas après réaction.

I • EXPÉRIMENTER

Comprendre la couleur observée

La couleur signale une espèce, pas une formule à mémoriser.

Permanganate : apparition d'une teinte persistante

Les ions permanganate sont violets. Dans le titrage précédent, ils sont consommés avant l'équivalence. Une goutte peut produire une coloration locale fugace; après agitation, elle disparaît. Un très léger excès de permanganate donne une teinte rose-violette persistante dans tout le mélange : c'est le repérage retenu par le protocole. Il ne faut pas décrire tout le mélange comme nécessairement incolore avant l'équivalence : d'autres espèces, notamment les ions fer(III), peuvent contribuer à sa couleur.

Diode : disparition de la coloration

Dans le titrage du diode par le thiosulfate, le diode est consommé et sa coloration s'atténue. L'amidon peut servir d'indicateur, ajouté selon le protocole près de l'équivalence : la disparition de la coloration bleue marque la consommation du diode détectable.



SAVOIR-FAIRE Justifier au lieu de réciter

Pour prévoir le changement, nomme l'espèce colorée. Demande-toi si elle est titrée, ajoutée comme titrant ou formée. Détermine ensuite si elle reste avant ou après l'équivalence. Termine par la couleur attendue dans les conditions annoncées.



POINT DE VIGILANCE Une couleur ne suffit pas sans modèle

Une réaction lente, une mauvaise agitation ou une autre espèce colorée peut déplacer ou masquer le repérage. La netteté de la couleur ne démontre pas, à elle seule, la validité du dosage.



À TOI DE JOUER Une goutte fugace

Une goutte violette disparaît après agitation pendant un titrage de Fe(II). Peut-on déjà retenir ce volume comme volume équivalent?

Réponse pour te vérifier : Non. La disparition indique que le permanganate ajouté est encore consommé. On cherche la teinte persistante prévue par le protocole.

I · SAVOIR-FAIRE 3

Remonter une dilution

Nommer les solutions évite de multiplier deux fois par le même facteur.

Une solution initiale S_0 est diluée pour obtenir S_1 . Le facteur de dilution est $F = V_{\text{fiolle}}/V_{\text{prélevé}}$, sans dimension; les deux volumes sont exprimés dans la même unité. Les concentrations vérifient $c_0 = Fc_1$.



SAVOIR-FAIRE Du titrage à la solution initiale

On prélève 10,0 mL de S_0 puis on complète à 100,0 mL : $F = 10,0$. On titre ensuite *un autre prélèvement*, $V_A = 20,0$ mL de S_1 , par du permanganate à $c_B = 0,0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'équivalence est à $V_E = 12,4$ mL.

1 • Quantité dans les 20,0 mL $n(\text{Fe}^{2+}) = 5c_B V_E = 5 \times 0,0100 \times 0,0124 = 6,20 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

2 • Concentration de S_1 $c_1 = n/V_A = 0,0310 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3 • Concentration de S_0 $c_0 = Fc_1 = 0,310 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les produits cV utilisent c en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et V en L.

Le facteur de dilution ne change pas l'unité de concentration.

Prélèvement et dilution sont deux opérations

Le prélèvement de 20,0 mL pour le titrage ne dilue pas S_1 . Pour calculer sa concentration, on divise la quantité mesurée par ce volume. Pour calculer la quantité dans toute la fiole, on pourrait ensuite multiplier c_1 par 0,1000 L.



À TOI DE JOUER L'eau dans l'ermeneyer

Ajouter de l'eau distillée au prélèvement, sans perte ni réaction parasite, change-t-il le volume équivalent?

Réponse pour te vérifier : Non : la concentration du mélange diminue, mais la quantité de réactif à titrer reste la même. Le volume équivalent reste inchangé si le repérage demeure adapté.

I • SAVOIR-FAIRE 4

Du résultat à l'échantillon

Concentration, masse et composition répondent à des questions différentes.

Un solide est dissous quantitativement dans une fiole de volume V_S . Un prélèvement V_A est titré; on détermine une quantité n_A de l'espèce recherchée dans ce prélèvement.

$$c = \frac{n_A}{V_A}, \quad n_{\text{total}} = cV_S = n_A \frac{V_S}{V_A}, \quad m = n_{\text{total}}M.$$

Les quantités sont en mol, les volumes en L, M en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et m en g. Le rapport V_S/V_A est sans dimension.



SAVOIR-FAIRE Un exemple de bilan

Le titrage mesure 0,180 mmol de fer dans 20,0 mL d'une solution préparée dans une fiole de 250,0 mL. La dissolution a conservé tout le fer dosé.

$$n_{\text{total}} = 0,180 \times \frac{250,0}{20,0} = 2,25 \text{ mmol}.$$

Avec $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, la masse vaut $m = 2,25 \times 10^{-3} \times 55,8 = 0,12555 \text{ g} \simeq 126 \text{ mg}$. Si l'échantillon initial pèse 0,500 g, la fraction massique de fer vaut $w = m/m_{\text{échantillon}} \simeq 0,251$, soit 25,1 %.



Vérifier. Une masse mesurée pour un constituant ne peut dépasser la masse de l'échantillon dans ce modèle. Un résultat supérieur à 100 % révèle une incohérence à rechercher.



À TOI DE JOUER Un facteur injustifié

Pourquoi ne faut-il pas multiplier aussi le résultat par le nombre de millilitres prélevés?

Réponse pour te vérifier : Le passage au total est déjà pris en compte par V_S/V_A . Chaque facteur doit correspondre à une opération précise, pas à un nombre simplement présent dans l'énoncé.

I · MESURER

Décrire la précision du résultat

Répéter permet d'observer la dispersion.

On réalise trois titrages précis dans les mêmes conditions : $V_E = 12,35; 12,40; 12,45$ mL. Leur moyenne est 12,40 mL. L'essai rapide de repérage n'est pas incorporé à ces mesures précises.



SAVOIR-FAIRE Relier une variation de volume au résultat

Dans un protocole fixé, $c_A = KV_E$ avec $K = (a/b)c_B/V_A$. Si l'on retient un intervalle expérimental $V_E \in [12,35; 12,45]$ mL, les concentrations calculées avec les deux bornes donnent un intervalle correspondant, à condition de considérer les autres données comme fixées.

Cet intervalle n'est pas automatiquement une incertitude complète : la concentration du titrant, la pipette, la burette et le repérage peuvent tous contribuer au résultat.

Prévoir le sens d'une erreur

- Si l'on dépasse l'équivalence et utilise ce volume trop grand, la concentration calculée est trop grande.
- Si la pipette contient de l'eau résiduelle qui dilue la prise d'essai, on dose moins d'espèce dans le volume prélevé : le résultat peut être sous-estimé.
- Ajouter de l'eau dans l'erenmeyer *après* un prélèvement correct n'a pas le même effet : la quantité dosée est conservée.



À TOI DE JOUER Mesure et arrondi

Pourquoi ne faut-il pas arrondir chaque quantité intermédiaire à deux chiffres avant de calculer la concentration?

Réponse pour te vérifier : Les arrondis intermédiaires peuvent s'accumuler. On conserve des chiffres de garde puis on arrondit le résultat final selon la précision des données.

I • APPROFONDIR

Doser ce qui reste

Un titrage indirect demande deux bilans séparés.

Cet approfondissement réinvestit les bilans de matière. Il n'est pas nécessaire pour maîtriser le titrage direct attendu ici. On fait réagir quantitativement une espèce A avec du diiode *en excès*, selon un rapport 1 : 1. Puis on titre le diiode restant par le thiosulfate :



SAVOIR-FAIRE Apporté, restant, consommé

On apporte $n_{I,\text{apporté}} = 0,200$ mmol. Le titrage du reste utilise $c_T = 0,0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V_E = 12,0$ mL. La quantité de thiosulfate ajoutée est $c_T V_E = 0,120$ mmol. La quantité de diiode restant vaut la moitié, soit 0,0600 mmol. Le premier mélange a donc consommé $0,200 - 0,0600 = 0,140$ mmol de diiode. Le rapport 1 : 1 donne $n_A = 0,140$ mmol.

La fin de la première réaction n'est pas une équivalence : le diiode y a été apporté en excès. Le volume V_E appartient au *second* dosage et mesure le reste, pas directement A.



Vérifier. Il faut $0 \leq n_{I,\text{restant}} \leq n_{I,\text{apporté}}$. Sinon, les données ou les hypothèses sont incompatibles.



À TOI DE JOUER Effet d'une perte

Si une partie du diiode restant se perd avant le second titrage, comment sera estimée la quantité de A?

Réponse pour te vérifier : Le reste mesuré sera trop faible ; la différence apporté moins restant sera trop grande. On surestimera A.

II • EXERCICES

Mesurer et raisonner

Nomme les espèces, le prélèvement et les unités.

1 Nommer les rôles

Bases

On ajoute une solution de permanganate de concentration connue à un prélèvement de solution de fer(II). Nomme le réactif titré, le titrant, la grandeur mesurée avec la burette et la grandeur recherchée. Où place-t-on chaque solution?

[Correction 1](#)**2 Préparer une quantité**

Bases

Calcule la quantité de titrant ajoutée pour $c_B = 0,0150 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V_B = 8,40 \text{ mL}$. Exprime-la en mol puis en mmol. Explique pourquoi le résultat ne donne pas toujours la quantité de titrant restante.

[Correction 2](#)**3 Lire une burette**

Bases

La lecture initiale est 2,35 mL et la lecture finale 17,80 mL. Calcule le volume ajouté.

Un élève utilise directement 17,80 mL dans son calcul : quel effet cela a-t-il sur une concentration proportionnelle à ce volume?

[Correction 3](#)**4 Vérifier la réaction support**

Bases

Pour le titrage du diiode par les ions thiosulfate, on propose $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, toutes espèces aqueuses. Contrôle les éléments et les charges. Donne le rapport des quantités à l'équivalence.

[Correction 4](#)

II · EXERCICES

Entraînement · à partir du 5

Nomme les espèces, le prélèvement et les unités.

5 L'égalité qui convient

Bases

Une réaction de titrage suit $2A + 3B \rightarrow \text{produits}$. A est titré. On a ajouté 0,450 mmol de B à l'équivalence. Retrouve la quantité de A. Les deux réactifs avaient-ils la même quantité initialement introduite?

Correction 5

6 Doser directement du diiode

Bases

On titre 10,0 mL d'une solution de diiode avec du thiosulfate à $0,0250 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La réaction est celle de l'exercice 4. Le volume équivalent vaut 9,60 mL. Calcule la concentration du diiode.

Correction 6

7 Doser les ions fer(II)

Bases

En milieu acide avec H^+ en excès, on utilise $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ (ions aqueux, eau liquide). $V_A = 20,0 \text{ mL}$, $c_B = 0,00800 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V_E = 15,5 \text{ mL}$. Calcule c_A .

Correction 7

8 Un rapport cinq sur deux

Bases

La réaction de titrage est $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Les solutés sont aqueux, le dioxygène gazeux et l'eau liquide. Le milieu est assez acide et la réaction quantitative. Pour $V_A = 10,0 \text{ mL}$ de peroxyde, $c_B = 0,0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V_E = 14,4 \text{ mL}$, détermine c_A .

Correction 8

II · EXERCICES

Entraînement · à partir du 9

Nomme les espèces, le prélèvement et les unités.

9 Avant l'équivalence

Application

On titre 0,500 mmol de Fe(II) par du permanganate à $0,0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, selon l'exercice 7. Calcule les quantités de ces deux réactifs restantes après l'ajout de 6,00 mL. Identifie le limitant.

[Correction 9](#)

10 À l'équivalence

Application

Reprends les données de l'exercice 9. Détermine V_E . Les produits sont absents initialement. Donne les quantités de Fe(III) et de Mn(II) présentes à l'équivalence, puis explique pourquoi le mélange n'est pas vide.

[Correction 10](#)

11 Après l'équivalence

Application

Toujours avec les données de l'exercice 9, on a versé 16,0 mL de titrant. Détermine les quantités de Fe(II) et de permanganate restantes. Prévois l'évolution de la couleur si l'on continue à ajouter du titrant.

[Correction 11](#)

II · EXERCICES

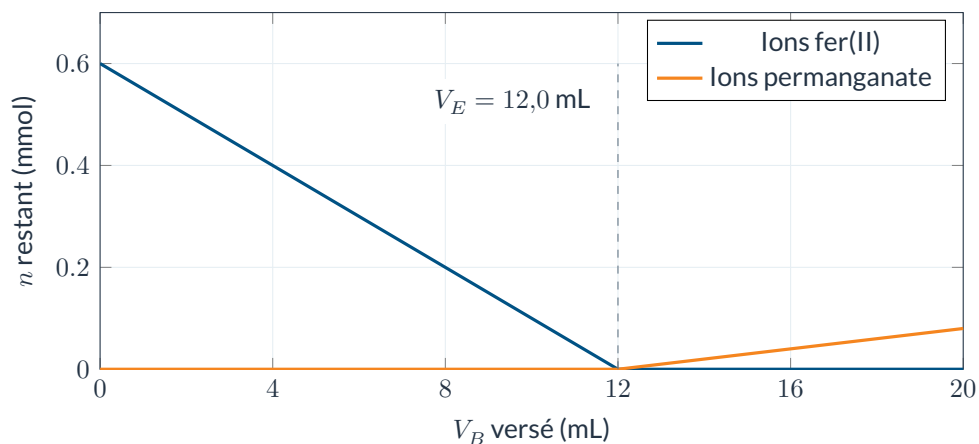
Entraînement · à partir du 12

Nomme les espèces, le prélèvement et les unités.

12 Lire les deux courbes

Application

Le graphique ci-dessous correspond au titrage de Fe(II) par le permanganate à $c_B = 0,0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, en milieu acide. Lis V_E , la quantité initiale de Fe(II) et les quantités restantes à $V_B = 16,0 \text{ mL}$. Explique la partie horizontale orange.



Correction 12

II • EXERCICES

Entraînement · à partir du 13

Nomme les espèces, le prélèvement et les unités.

13 Une coloration qui disparaît

Application

Pendant le titrage de Fe(II) , une goutte violette apparaît localement puis disparaît à l'agitation. À l'ajout suivant, une teinte rose très pâle persiste dans tout le mélange selon le critère du protocole. Explique les deux observations et le rôle de l'agitation.

[Correction 13](#)**14 Une disparition de couleur**

Application

On titre du diiode par le thiosulfate et l'on utilise de l'amidon selon le protocole. Pourquoi la coloration bleue disparaît-elle près de l'équivalence? Pourquoi ajouter encore beaucoup de titrant ne permet-il pas de retrouver le volume exact?

[Correction 14](#)**15 Inverser le réactif coloré**

Application

Dans un autre protocole, on titre une solution de vitamine C par du diiode. La réaction consomme les deux espèces selon un rapport 1 : 1. Le diiode ajouté en excès est détecté avec un indicateur. Le repérage se fera-t-il par apparition ou disparition de la couleur? Justifie.

[Correction 15](#)**16 Choisir une réaction exploitable**

Application

Un laboratoire envisage deux réactions pour un titrage : la première est rapide mais ne consomme qu'une partie de l'espèce dosée à l'équilibre; la seconde est quantitative mais demande trente minutes après chaque ajout. Explique les difficultés. Quelles conditions rechercher pour un titrage direct simple?

[Correction 16](#)

II · EXERCICES

Entraînement · à partir du 17

Nomme les espèces, le prélèvement et les unités.

17 Une solution diluée cinq fois

Application

Une solution de Fe(II) est diluée cinq fois. On titre 20,0 mL de la solution fille par du permanganate à $0,00400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_E = 11,8 \text{ mL}$. Avec la réaction de l'exercice 7, calcule les concentrations fille puis mère.

[Correction 17](#)**18** Du prélèvement au flacon

Application

Dans une fiole de 250,0 mL se trouve une solution de diiode. Un prélèvement de 10,0 mL demande 12,0 mL de thiosulfate à $0,0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calcule la quantité de diiode dans la fiole puis sa masse, avec $M(\text{I}_2) = 253,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

[Correction 18](#)**19** Retrouver la masse d'un constituant

Application

Un échantillon est préparé quantitativement dans 100,0 mL de solution où tout son fer dosable est sous forme Fe(II). Le titrage de 20,0 mL demande 20,0 mL de permanganate à $0,0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calcule la masse de fer de l'échantillon; $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

[Correction 19](#)**20** Ajouter de l'eau après le prélèvement

Application

On prélève correctement 10,0 mL d'une solution puis on ajoute 30 mL d'eau distillée dans l'erlenmeyer. Sans perte ni réaction parasite, le volume équivalent change-t-il? Pour retrouver la concentration de la solution prélevée, faut-il diviser la quantité dosée par 10,0 ou 40,0 mL?

[Correction 20](#)

II · EXERCICES

Entraînement · à partir du 21

Nomme les espèces, le prélèvement et les unités.

21 Une pipette mal rincée

Application

La pipette contient de l'eau résiduelle qui dilue la solution lors du prélèvement au trait. On utilise ensuite le volume nominal de la pipette dans le calcul. Prévois le sens de l'erreur sur la concentration annoncée.

[Correction 21](#)**22 Un titrant dilué dans la burette**

Application

De l'eau résiduelle a dilué la solution titrante dans la burette. L'élève utilise pourtant sa concentration nominale, plus grande que la concentration réelle. Prévois l'effet sur V_E puis sur la concentration calculée de l'espèce titrée.

[Correction 22](#)**23 Une bulle dans l'embout**

Application

Une bulle occupe initialement l'embout sous le robinet. Une partie du liquide mesuré par la variation du niveau remplit l'embout au lieu d'entrer dans l'erlenmeyer. Si l'élève ignore ce phénomène, quel biais obtient-il?

[Correction 23](#)**24 Répéter puis calculer**

Application

Trois titrages précis de 20,0 mL de Fe(II), avec du permanganate à $0,0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, donnent 12,10, 12,15 et 12,20 mL. Calcule la moyenne et la concentration correspondante. Calcule aussi les concentrations associées aux deux volumes extrêmes, en fixant les autres données.

[Correction 24](#)

II · EXERCICES

Entraînement · à partir du 25

Nomme les espèces, le prélèvement et les unités.

25 Choisir une concentration titrante

Application

On prévoit de titrer 20,0 mL de Fe(II) à environ $0,0400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On souhaite un volume équivalent entre 10 et 20 mL. Trois titrants au permanganate sont disponibles : $0,00100$, $0,0100$ et $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Choisis en calculant les volumes attendus.

[Correction 25](#)**26 Prévoir un changement de protocole**

Application

Un titrage direct donne $V_E = 7,50 \text{ mL}$. On recommence sur le double du volume de la même solution titrée et avec un titrant deux fois moins concentré. Prévois le nouveau volume équivalent et vérifie que la concentration retrouvée doit rester identique.

[Correction 26](#)

II • EXERCICES

Entraînement · à partir du 27

Nomme les espèces, le prélèvement et les unités.

27 Un repérage entre deux ajouts

Application

Un protocole considère le point final atteint dès la première teinte persistante après agitation. À 10,40 mL, la teinte disparaît; à 10,45 mL, elle persiste. Quel intervalle les observations donnent-elles pour ce repérage? Pourquoi ne peut-on pas annoncer une équivalence exacte à 10,425 mL?

[Correction 27](#)**28** Une transformation avant le dosage

Application

Avant un titrage de Fe(II), l'air a oxydé 10 % de la quantité initiale en Fe(III), non titrée dans ce protocole. Le volume équivalent mesuré est 9,00 mL. Quel volume aurait-on attendu sans cette transformation? Quel biais ferait-on en présentant le résultat comme la concentration initiale en Fe(II)?

[Correction 28](#)

II · EXERCICES

Entraînement · à partir du 29

Nomme les espèces, le prélèvement et les unités.

29 Approfondir : vitamine C et reste de diiode

Approfondir

À 10,0 mL de jus, on ajoute 0,150 mmol de diiode en excès. La vitamine C réagit quantitativement avec lui selon un rapport 1 : 1 ; aucune autre espèce ne le consomme. On titre le reste avec du thiosulfate à $0,0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $V_E = 12,0 \text{ mL}$. On donne $M(\text{vitamine C}) = 176,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Calcule la quantité de diiode restante à partir du titrage.
2. Vérifie qu'elle est compatible avec la quantité apportée.
3. Dédus la quantité de diiode consommée puis celle de vitamine C dans la prise d'essai.
4. Calcule la masse de vitamine C dans 100 mL de jus.
5. Explique pourquoi ce dosage est indirect et nomme précisément ce que mesure le second titrage.

Correction 29

30 Approfondir : détecter une incohérence

Approfondir

Dans un dosage indirect, on apporte 0,150 mmol de diiode. Le titrage du reste demanderait 18,0 mL de thiosulfate à $0,0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Calcule la quantité de diiode que ce titrage attribuerait au reste.
2. Compare-la à la quantité apportée.
3. Montre quelle quantité consommée on obtiendrait par soustraction et explique pourquoi elle est impossible.
4. Cite trois éléments du protocole ou des données à contrôler avant de recommencer le calcul.

Correction 30

II · EXERCICES

Entraînement · à partir du 31

Nomme les espèces, le prélèvement et les unités.

31 Automatiser sans perdre les unités

Application

Pour $aA + bB \rightarrow$ produits, les deux volumes sont donnés en mL et c_B en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Établis littéralement la relation donnant c_A à l'équivalence.
2. Écris une fonction Python calculant c_A à partir de a, b, c_B, V_E, V_A .
3. Teste $a = 5, b = 1, c_B = 0,0100, V_E = 12,0, V_A = 20,0$.
4. Explique pourquoi les mL peuvent rester dans ce rapport, puis précise un calcul voisin dans lequel la conversion en litres resterait obligatoire.

[Correction 31](#)

II · EXERCICES

Entraînement · à partir du 32

Nomme les espèces, le prélèvement et les unités.

32 Bilan : du flacon à la décision

Application

Une solution de peroxyde d'hydrogène est annoncée à $20,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. On en prélève $10,0 \text{ mL}$ pour préparer $100,0 \text{ mL}$ de solution fille.

Le titrage de $10,0 \text{ mL}$ de cette solution fille, par du permanganate à $0,0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, donne $V_E = 11,6 \text{ mL}$. La réaction et les conditions sont celles de l'exercice 8; $M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Calcule la concentration en quantité de matière de la fille puis de la mère.
2. Retrouve la concentration en masse et la masse présente dans 250 mL de solution mère.
3. Le cahier des charges de l'exercice accepte un écart relatif inférieur ou égal à 2% . Le résultat calculé le respecte-t-il?

Correction 32

II · PROBLÈMES LONGS

Du comprimé à la valeur annoncée

À l'équivalence, les coefficients relient les quantités; les prélèvements relient les échelles.

33 Contrôler le fer d'un complément alimentaire

Problème guidé · 9 questions

Un comprimé est dissous quantitativement puis la solution est ajustée à 250,0 mL. On prélève 20,0 mL de cette solution. En milieu acide, on titre les ions fer(II) par une solution de permanganate à $4,00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume équivalent vaut 10,1 mL. La réaction support est



On donne $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. L'étiquette annonce 14,0 mg de fer par comprimé et le contrôle accepte un écart relatif inférieur à 3,0 %.

1. Identifie le réactif titré, le titrant et le rôle du volume équivalent.
2. Vérifie les éléments et la charge de la réaction support.
3. Établis la relation entre $n(\text{Fe}^{2+})$ dans la prise d'essai et $n(\text{MnO}_4^-)$ versée à l'équivalence.
4. Calcule la quantité de permanganate versée.
5. Déduis la quantité de fer(II) dans les 20,0 mL.
6. Calcule la concentration en fer(II) de la solution préparée.
7. Remonte à la quantité puis à la masse de fer dans le comprimé.
8. Calcule l'écart relatif à l'étiquette et conclus selon le critère donné.
9. Cite deux hypothèses expérimentales nécessaires pour que la masse calculée représente bien tout le fer du comprimé.

Correction 33

34 Contrôler une eau de Javel par dosage indirect

Deux réactions successives · 10 questions

On prélève 5,00 mL d'une eau de Javel commerciale et on complète à 100,0 mL. On prélève ensuite 10,0 mL de cette solution fille. En présence d'ions iodure et d'ions hydrogène en excès, les ions hypochlorite réagissent selon



Le diiode formé est titré par une solution de thiosulfate à $0,0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; l'équivalence est obtenue pour $V_E = 12,0 \text{ mL}$ selon



On donne $M(\text{NaClO}) = 74,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Nomme les quatre solutions ou mélanges successifs et précise celui qui est effectivement titré.
2. Explique pourquoi les ions iodure doivent être en excès.
3. Établis la relation à l'équivalence entre diiode et thiosulfate.
4. Calcule la quantité de thiosulfate versée puis la quantité de diiode formé.
5. Relie cette quantité à celle d'ions hypochlorite contenue dans la prise d'essai.
6. Calcule la concentration en hypochlorite de la solution fille.
7. Calcule le facteur de dilution et la concentration de la Javel commerciale.
8. Déduis sa concentration en masse équivalente de NaClO.
9. Calcule la masse équivalente de NaClO dans un flacon de 250 mL.
10. Explique pourquoi utiliser directement les 5,00 mL ou les 100,0 mL à la place des 10,0 mL dans le calcul du titrage serait une erreur.

Correction 34

II · PROBLÈMES LONGS

Comparer une mesure à une étiquette

Le retour au produit initial intervient après le calcul dans la prise d'essai.

35 Dosage direct de la vitamine C d'un comprimé

Problème guidé · 8 questions

Un comprimé est dissous quantitativement et la solution est ajustée à 200,0 mL. On prélève 20,0 mL et on dose la vitamine C par une solution de diiode à $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La réaction est quantitative et de rapport molaire 1 : 1. Le volume équivalent vaut 11,4 mL. On donne $M(\text{vitamine C}) = 176,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et l'étiquette annonce 100 mg par comprimé.

1. Identifie titré, titrant et prise d'essai.
2. Écris la relation de quantité à l'équivalence.
3. Calcule la quantité de diiode versée.
4. Déduis la quantité de vitamine C dans la prise d'essai.
5. Remonte à la quantité totale dans la fiole.
6. Calcule la masse de vitamine C par comprimé.
7. Calcule l'écart relatif à l'étiquette.
8. Prévois le sens du biais si une autre espèce du comprimé consomme aussi du diiode.

Correction 35

36 Peroxyde d'hydrogène : répétabilité et décision

Problème expérimental · 9 questions

On prélève 10,0 mL d'une solution commerciale de peroxyde d'hydrogène et on complète à 100,0 mL. Trois titrages de 10,0 mL de la fille par du permanganate à $0,0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ donnent 11,5, 11,6 et 11,7 mL. La réaction est



On donne $M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. L'étiquette annonce $20,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ et le critère accepte un écart relatif inférieur ou égal à 2,0 %.

1. Calcule le volume équivalent moyen et l'étendue.
2. Établis la relation stœchiométrique à l'équivalence.
3. Calcule la quantité moyenne de permanganate versée.
4. Déduis la quantité de peroxyde dans la prise d'essai.
5. Calcule la concentration de la fille.
6. Reviens à la concentration de la solution commerciale.
7. Calcule sa concentration en masse.
8. Calcule l'écart relatif à l'étiquette et conclus selon le critère.
9. Explique ce que la faible étendue permet d'affirmer et ce qu'elle ne permet pas d'exclure.

Correction 36

II · PROBLÈMES LONGS

Choisir et contrôler une méthode

La précision apparente d'un volume ne corrige pas une erreur de protocole.

37 Une série de volumes et une bulle repérée

Traitement de mesures · 8 questions

On titre 10,00 mL d'une solution A par une solution B à $c_B = 0,1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La réaction est de rapport 1 : 1. Quatre essais donnent 12,42, 12,39, 12,41 et 12,90 mL. Le cahier de laboratoire signale pour le quatrième essai une bulle initiale dans l'embout de la burette; les trois autres essais ont suivi le protocole validé.

1. Explique l'effet d'une bulle initiale sur le volume lu et sur la concentration calculée.
2. Justifie pourquoi le quatrième résultat doit être traité à part à partir de l'observation expérimentale, et non seulement parce qu'il est éloigné.
3. Calcule la moyenne des trois essais valides.
4. Calcule leur étendue.
5. Établis la relation donnant c_A .
6. Calcule c_A à partir du volume moyen.
7. Calcule les concentrations correspondant aux deux volumes extrêmes valides.
8. Explique pourquoi cet intervalle ne constitue pas, à lui seul, une incertitude complète sur c_A .

Correction 37

38 Choisir la concentration du titrant avant l'expérience

Dimensionnement · 9 questions

On prévoit de titrer 20,0 mL d'une solution de fer(II) dont la concentration est voisine de $0,0400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, avec le permanganate selon un rapport $n(\text{Fe}^{2+}) = 5n(\text{MnO}_4^-)$. On veut un volume équivalent entre 10 et 20 mL. Trois solutions de permanganate sont disponibles : $0,00100$, $0,0100$ et $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Avec la solution choisie, trois essais donnent 15,85, 15,90 et 15,88 mL.

1. Estime la quantité de fer(II) dans la prise d'essai.
2. Dédus la quantité de permanganate attendue à l'équivalence.
3. Calcule le volume attendu pour chacun des trois titrants.
4. Choisis le titrant adapté et justifie ce choix expérimental.
5. Calcule la moyenne des trois volumes mesurés.
6. Détermine la concentration expérimentale en fer(II).
7. Calcule l'écart relatif à la valeur prévisionnelle $0,0400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
8. Explique pourquoi choisir le titrant à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aurait dégradé la précision relative du repérage avec la même burette.
9. Indique une adaptation possible si seul le titrant le plus concentré était disponible.

Correction 38

II · PROBLÈMES LONGS

Décider dans un contexte réel

Une conclusion réglementaire dépend du résultat, du modèle et des interférences.

39 Doser le dioxyde de soufre d'un vin

Problème contextualisé · 8 questions

On titre 20,0 mL de vin par une solution de diiode à $5,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Dans le modèle de l'exercice, seul le dioxyde de soufre SO_2 consomme le diiode, selon un rapport molaire 1 : 1. Le volume équivalent vaut 8,40 mL. On donne $M(\text{SO}_2) = 64,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et une limite de $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ pour le contrôle considéré.

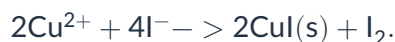
1. Identifie l'espèce titrée et le titrant.
2. Écris la relation de quantité à l'équivalence.
3. Calcule la quantité de diiode versée.
4. Déduis la concentration en quantité de matière de SO_2 dans le vin.
5. Calcule sa concentration en masse en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.
6. Compare à la limite indiquée.
7. Prévois le sens du biais si une autre espèce du vin consomme du diiode.
8. Explique pourquoi la phrase « le vin est définitivement conforme » serait trop forte sans étude de sélectivité et d'incertitude.

Correction 39

40 Déterminer la teneur en cuivre d'un alliage

Dosage indirect · 10 questions

Un échantillon d'alliage de masse 0,500 g est dissous quantitativement; tous les atomes de cuivre deviennent des ions Cu^{2+} . La solution est ajustée à 250,0 mL. On prélève 25,0 mL et on ajoute des ions iodure en excès :



Le diiode formé est titré par du thiosulfate à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; le volume équivalent vaut 6,20 mL selon



On donne $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. La fiche technique annonce entre 75 et 80 % de cuivre en masse.

1. Explique le rôle de l'excès d'iodure.
2. Établis la relation entre quantité de cuivre(II) et quantité de diiode formé.
3. Établis la relation à l'équivalence entre diiode et thiosulfate.
4. Combine les deux relations pour relier directement cuivre(II) et thiosulfate.
5. Calcule la quantité de thiosulfate versée.
6. Déduis la quantité de cuivre dans la prise d'essai.
7. Remonte à la quantité de cuivre dans les 250,0 mL.
8. Calcule la masse et le pourcentage massique de cuivre dans l'alliage.
9. Compare à l'intervalle de la fiche technique.
10. Discute le sens du biais si la dissolution de l'échantillon n'est pas quantitative ou si une autre espèce oxyde aussi les ions iodure.

Correction 40

III • CORRECTIONS

Des mesures expliquées

Les coefficients précèdent les nombres.



SAVOIR-FAIRE Le fil d'un calcul de titrage

Sur une copie, commence par nommer le prélèvement, le réactif titré et le titrant. Écris ensuite l'équation support, puis l'égalité des rapports stœchiométriques à l'équivalence. Remplace seulement alors les quantités par cV , en convertissant les volumes en litres. Termine en revenant à la solution ou au flacon réellement demandé et contrôle l'ordre de grandeur.

1 Nommer les rôles

Énoncé

Le fer(II) est le réactif titré : sa solution prélevée se trouve dans l'ermeneyer. Le permanganate est le titrant : sa solution de concentration connue est dans la burette. La burette mesure le volume de titrant ajouté ; on cherche à déterminer la quantité de fer(II) dans le prélèvement, puis éventuellement sa concentration. Le volume prélevé dans l'ermeneyer est mesuré séparément avec une pipette adaptée.

2 Préparer une quantité

Énoncé

On convertit $V_B = 0,00840$ L, puis $n_{B,\text{ajouté}} = c_B V_B = 0,0150 \times 0,00840 = 1,26 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0,126 \text{ mmol}$. Le produit cV utilise ici c en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et V en L. Une partie ou la totalité de cette quantité peut avoir réagi. Avant l'équivalence d'un titrage direct total, le titrant ajouté est entièrement consommé.

3 Lire une burette

Énoncé

Le volume versé est la différence : $V_B = 17,80 - 2,35 = 15,45 \text{ mL}$. Utiliser 17,80 mL surestime le volume de 2,35 mL. Dans une relation $c_A = K V_E$ avec $K > 0$ fixé, la concentration est donc surestimée. La lecture initiale n'a pas besoin d'être zéro, mais elle doit être enregistrée et retranchée.

III • CORRECTIONS

Corrections · à partir du 4

Les coefficients précèdent les nombres.

4 Vérifier la réaction support

Énoncé

À gauche et à droite, on compte 2 atomes d'iode, 4 de soufre et 6 d'oxygène. La charge de gauche vaut $2(-2) = -4$; celle de droite $2(-1) + (-2) = -4$, en unités de charge élémentaire dans le bilan d'entités. Les coefficients du réactif titré et du titrant valent 1 et 2. Donc $n_0(\text{I}_2)/1 = n_E(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})/2$. Il faut deux fois plus de thiosulfate que de diiode.

 **Vérifier.** Les deux rapports ont l'unité d'une quantité de matière. Écrire directement $n(\text{I}_2) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ oublierait le coefficient 2.

5 L'égalité qui convient

Énoncé

À l'équivalence, $n_{A,0}/2 = n_{B,E}/3$. On isole $n_{A,0} = (2/3)n_{B,E} = (2/3) \times 0,450 = 0,300$ mmol. Les quantités sont différentes : 0,300 et 0,450 mmol. Leurs rapports aux coefficients sont égaux : ils valent chacun 0,150 mmol. C'est ce que signifie « proportions stœchiométriques ».

 **Vérifier.** $0,300/2 = 0,450/3 = 0,150$ mmol : cette égalité vérifie simultanément le calcul et le sens de l'équivalence.

6 Doser directement du diiode

Énoncé

La relation stœchiométrique impose $n_I = c_T V_E/2$. Avec $V_E = 0,00960$ L : $n_I = 0,0250 \times 0,00960/2 = 1,20 \times 10^{-4}$ mol. Puis $c_I = n_I/V_A = (1,20 \times 10^{-4})/0,0100 = 0,0120$ mol · L⁻¹. Dans ces relations, les volumes sont en L, les quantités en mol et les concentrations en mol · L⁻¹. Le facteur 1/2 vient de l'équation, pas du choix de verrerie.

 **Vérifier.** Le titrant apporte 0,240 mmol de thiosulfate; la quantité de diiode doit être deux fois plus petite, soit 0,120 mmol.

III · CORRECTIONS

Corrections · à partir du 7

Les coefficients précèdent les nombres.

7 Doser les ions fer(II)

Énoncé

Le coefficient du fer(II) est 5, celui du permanganate 1 : $n_{\text{Fe}}/5 = n_{\text{Mn},E}$. Ainsi $n_{\text{Fe}} = 5c_B V_E = 5 \times 0,00800 \times 0,0155 = 6,20 \times 10^{-4} \text{ mol}$. La concentration vaut $c_A = n_{\text{Fe}}/V_A = (6,20 \times 10^{-4})/0,0200 = 0,0310 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les produits cV sont calculés en mol avec les volumes en L. Le coefficient 8 de l'acide n'entre pas dans le rapport Fe/Mn ; son excès est une condition du modèle.

 **Vérifier.** Dans 20,0 mL, une concentration de $0,0310 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ représente 0,620 mmol de fer(II), soit cinq fois les 0,124 mmol de permanganate versés.

8 Un rapport cinq sur deux

Énoncé

À l'équivalence, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/5 = n_E(\text{MnO}_4^-)/2$. Donc $n(\text{H}_2\text{O}_2) = (5/2)c_B V_E$. En litres, $V_E = 0,0144 \text{ L}$. On obtient $n = 2,5 \times 0,0200 \times 0,0144 = 7,20 \times 10^{-4} \text{ mol}$, puis $c_A = n/0,0100 = 0,0720 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Utiliser le facteur 5 de l'exercice précédent donnerait le double : les coefficients doivent être relus pour chaque réaction.

 **Vérifier.** 0,720 mmol de peroxyde et 0,288 mmol de permanganate donnent bien le même avancement : $0,720/5 = 0,288/2 = 0,144 \text{ mmol}$.

9 Avant l'équivalence

Énoncé

On apporte $n_{\text{Mn}} = c_B V_B = 0,0100 \times 0,00600 = 6,00 \times 10^{-5} \text{ mol} = 0,0600 \text{ mmol}$. Cette quantité peut consommer $5 \times 0,0600 = 0,300 \text{ mmol}$ de Fe(II). Il en reste donc $0,500 - 0,300 = 0,200 \text{ mmol}$. Le permanganate, limitant, est entièrement consommé : sa quantité restante est nulle. Les 6,00 mL versés ne sont pas encore le volume équivalent.

 **Vérifier.** La quantité restante de fer(II) est positive : on est bien avant l'équivalence. Le volume équivalent calculé à l'exercice suivant devra donc dépasser 6,00 mL.

III • CORRECTIONS

Corrections · à partir du 10

Les coefficients précèdent les nombres.

10 À l'équivalence

Énoncé

Il faut $n_{\text{Mn},E} = 0,500/5 = 0,100 \text{ mmol} = 1,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Avec $V_E = n_{\text{Mn},E}/c_B$, on trouve $V_E = (1,00 \times 10^{-4})/0,0100 = 0,0100 \text{ L} = 10,0 \text{ mL}$. Il se forme $0,500 \text{ mmol}$ de Fe(III) et $0,100 \text{ mmol}$ de Mn(II) . Le mélange contient ces produits, le solvant, l'acide en excès et les ions spectateurs. L'épuisement des deux réactifs dosés ne signifie donc pas absence de matière.

 **Vérifier.** À $10,0 \text{ mL}$, le titrant apporte $0,100 \text{ mmol}$ de permanganate, exactement cinq fois moins que les $0,500 \text{ mmol}$ de fer(II).

11 Après l'équivalence

Énoncé

On a ajouté $0,0100 \times 0,0160 = 1,60 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0,160 \text{ mmol}$ de permanganate. Tout le Fe(II) a été consommé en utilisant $0,500/5 = 0,100 \text{ mmol}$ de permanganate. Il reste donc $0,0600 \text{ mmol}$ de permanganate et aucun Fe(II) . Le permanganate en excès donne une coloration persistante; des ajouts supplémentaires augmentent sa quantité. L'intensité observée dépend aussi de sa concentration dans le volume total.

 **Vérifier.** Le volume versé dépasse $V_E = 10,0 \text{ mL}$: trouver du titrant restant et aucun réactif titré est cohérent avec le changement de limitant.

12 Lire les deux courbes

Énoncé

Le changement de régime se situe à $V_E = 12,0 \text{ mL}$. La courbe bleue part de $0,600 \text{ mmol}$: c'est la quantité initiale de Fe(II) . À $16,0 \text{ mL}$, il ne reste plus de Fe(II) . Le permanganate restant vaut $c_B(V_B - V_E) = 0,0100 \times 0,00400 = 4,00 \times 10^{-5} \text{ mol} = 0,0400 \text{ mmol}$. La ligne orange nulle avant l'équivalence représente du titrant *restant*. Le titrant est bien ajouté, mais il est consommé à chaque ajout.

 **Vérifier.** À $V_B = V_E$, les deux courbes de réactifs restants atteignent zéro : ce point commun distingue l'équivalence du simple début d'ajout.

III • CORRECTIONS

Corrections · à partir du 13

Les coefficients précèdent les nombres.

13 Une coloration qui disparaît

Énoncé

La première goutte a réagi avec du Fe(II) encore présent : son permanganate a été consommé. La coloration locale ne prouvait pas un excès dans tout le mélange. La teinte persistante indique un très léger excès de permanganate après consommation du Fe(II) , ce qui permet de repérer l'équivalence à la précision du protocole. L'agitation homogénéise et met les réactifs en contact; sans elle, on risque de confondre une zone momentanément colorée avec le point final.



Vérifier. Une couleur locale qui disparaît ne satisfait pas le critère « persistante dans tout le mélange ». Le volume correspondant ne doit donc pas être retenu comme point final.

14 Une disparition de couleur

Énoncé

Le diiode responsable de la coloration avec l'amidon est consommé par le thiosulfate. Sa disparition détectable fait disparaître le bleu. Après l'équivalence, le thiosulfate s'accumule sans recréer du diiode : la couleur ne réapparaît pas. Un grand dépassement laisse donc seulement un volume trop élevé; il faut recommencer un titrage précis si le point final a été manqué.

15 Inverser le réactif coloré

Énoncé

Avant l'équivalence, la vitamine C est encore présente et consomme le diiode ajouté. Après son épuisement, un très léger excès de diiode peut persister et être détecté par l'indicateur. Le repérage se fait donc par *apparition* d'une coloration persistante. Ce n'est pas contradictoire avec l'exercice 14 : dans ce dernier, le diiode était titré; ici, il est le titrant. Les rôles ont changé.

III · CORRECTIONS

Corrections · à partir du 16

Les coefficients précèdent les nombres.

16 Choisir une réaction exploitable

Énoncé

La première n'est pas quantitative : le bilan « quantité ajoutée stœchiométrique = quantité initiale dosée » ne s'applique pas directement au repérage supposé. La seconde rend la lecture immédiate trompeuse, car du titrant peut rester momentanément sans que l'équivalence soit atteinte. On recherche une réaction suffisamment rapide, quantitative dans les conditions choisies, de stœchiométrie connue et sans réaction parasite significative. Il faut aussi un moyen adapté de repérer l'équivalence.

 **Vérifier.** Ces critères ont des rôles distincts : la rapidité rend chaque ajout exploitable, le caractère quantitatif relie les quantités et le repérage fournit la mesure de V_E .

17 Une solution diluée cinq fois

Énoncé

Le titrage donne la quantité dans le prélèvement de solution fille : $n_{\text{Fe}} = 5c_B V_E = 5 \times 0,00400 \times 0,0118 = 2,36 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Donc $c_f = n_{\text{Fe}}/V_A = 0,0118 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La dilution vérifie $c_m = Fc_f$ avec $F = 5$ sans dimension. Ainsi $c_m = 0,0590 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les volumes des produits cV sont en L. On applique le facteur 5 de dilution après avoir utilisé le facteur 5 stœchiométrique : leur même valeur numérique ne leur donne pas le même sens.

 **Vérifier.** La mère doit être plus concentrée que la fille : $0,0590 > 0,0118$. Ce sens d'évolution contrôle l'application du facteur de dilution.

18 Du prélèvement au flacon

Énoncé

Dans le prélèvement, $n_I = c_T V_E / 2 = 0,0200 \times 0,0120 / 2 = 1,20 \times 10^{-4} \text{ mol}$. La fiole contient $250,0 / 10,0 = 25,0$ fois ce volume de solution homogène. Donc $n_{I,\text{total}} = 3,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$. La masse vaut $m = nM = 3,00 \times 10^{-3} \times 253,8 = 0,7614 \text{ g} \simeq 0,761 \text{ g}$. Le facteur 25 porte sur une quantité ; il ne multiplie pas la concentration de la solution.

 **Vérifier.** Le prélèvement représente $10,0 / 250,0 = 1/25$ du flacon homogène : la quantité totale doit donc être vingt-cinq fois plus grande.

III · CORRECTIONS

Corrections · à partir du 19

Les coefficients précèdent les nombres.

19 Retrouver la masse d'un constituant

Énoncé

Le prélèvement contient $n_A = 5c_B V_E = 5 \times 0,0100 \times 0,0200 = 1,00 \times 10^{-3}$ mol de Fe(II). La solution totale contient cinq fois cette quantité, soit $5,00 \times 10^{-3}$ mol. Avec $m = nM$, on obtient $m = 5,00 \times 10^{-3} \times 55,8 = 0,279$ g de fer. Ce résultat dépend de la préparation quantitative et de la présence du fer à doser sous la forme Fe(II); la masse totale de l'échantillon n'est pas donnée.

20 Ajouter de l'eau après le prélèvement

Énoncé

La quantité de réactif titré est conservée par l'ajout d'eau. Le volume équivalent reste donc inchangé, si les conditions de réaction et de repérage restent adaptées. Pour retrouver la concentration initiale, on divise la quantité mesurée par 10,0 mL, convertis en L. Diviser par 40,0 mL donnerait la concentration dans le mélange dilué avant titrage, et répondrait à une autre question.

 **Véifier.** L'ajout d'eau change une concentration mais ne crée ni ne retire le réactif titré. Le volume équivalent dépend de sa quantité, pas du volume total dans l'erlenmeyer.

21 Une pipette mal rincée

Énoncé

Dans le volume nominal prélevé, la solution est devenue moins concentrée à cause de l'eau résiduelle. La quantité de réactif dosée est donc plus faible que celle d'un prélèvement correct. Il faut moins de titrant; le volume équivalent diminue. En appliquant la formule avec le volume nominal, on sous-estime la concentration de la solution d'origine. Ce cas diffère d'un ajout d'eau après un prélèvement déjà correct.

 **Véifier.** La chaîne de sens est : dilution dans la pipette $\Rightarrow$ moins de matière prélevée $\Rightarrow$ plus petit V_E $\Rightarrow$ concentration calculée trop petite.

III • CORRECTIONS

Corrections · à partir du 22

Les coefficients précèdent les nombres.

22 Un titrant dilué dans la burette

Énoncé

Le titrant réellement délivré est moins concentré : il faut un volume plus grand pour apporter la même quantité à l'équivalence. Le calcul utilise à tort $c_{B,\text{nominal}}V_E$ au lieu de $c_{B,\text{réel}}V_E$. Comme la concentration nominale est trop grande, la quantité attribuée au titrant est surestimée, puis la concentration de l'espèce titrée l'est aussi. Rincer la burette avec le titrant évite cette dilution.



Vérifier. Le grand volume mesuré compense physiquement la faible concentration réelle; le calcul erroné associe ensuite ce grand volume à une concentration trop forte, d'où la surestimation.

23 Une bulle dans l'embout

Énoncé

La variation de niveau mesure à la fois le liquide arrivé dans l'erlenmeyer et celui qui a remplacé la bulle. Le volume indiqué est donc plus grand que le volume réellement délivré au mélange. À l'équivalence, utiliser tout ce volume dans $n = cV$ surestime la quantité de titrant ayant réagi. On surestime alors la quantité de réactif titré et sa concentration. Le contrôle de l'embout doit précéder la lecture initiale.



Vérifier. Le niveau de la burette mesure ce qui en est sorti, pas automatiquement ce qui a atteint l'erlenmeyer : la bulle rompt l'égalité entre ces deux volumes.

24 Répéter puis calculer

Énoncé

La moyenne est $\overline{V}_E = (12,10 + 12,15 + 12,20)/3 = 12,15 \text{ mL}$. La formule donne $c_A = 5c_B\overline{V}_E/V_A = 5 \times 0,0100 \times 0,01215/0,0200 = 0,030375 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit $0,0304 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à trois chiffres significatifs. Avec les extrêmes, on trouve $0,03025$ et $0,03050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Cet intervalle traduit ici la dispersion des volumes seulement; il ne comprend pas automatiquement toutes les sources d'incertitude.



Vérifier. La concentration est proportionnelle à V_E : le plus petit volume doit donner la plus petite concentration et le plus grand la plus grande.

III • CORRECTIONS

Corrections · à partir du 25

Les coefficients précèdent les nombres.

25 Choisir une concentration titrante

Énoncé

La quantité de Fe(II) prévue est $c_A V_A = 0,0400 \times 0,0200 = 8,00 \times 10^{-4}$ mol. Il faut cinq fois moins de permanganate : $n_{B,E} = 1,60 \times 10^{-4}$ mol. Avec $V_E = n_{B,E}/c_B$, les trois volumes sont respectivement 160 mL, 16,0 mL et 1,60 mL. On choisit donc $0,0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le choix s'appuie sur la quantité attendue et le rapport stœchiométrique. Le volume n'est pas choisi arbitrairement après la mesure.

 **Vérifier.** Seul 16,0 mL appartient à la plage souhaitée [10; 20] mL; les deux autres choix sont respectivement trop dilué et trop concentré pour ce protocole.

26 Prévoir un changement de protocole

Énoncé

La quantité titrée double, donc la quantité de titrant nécessaire double. Comme chaque millilitre de titrant apporte maintenant deux fois moins de matière, le volume doit encore être multiplié par deux. Le nouveau volume est $4V_E = 30,0 \text{ mL}$. Dans $c_A = (a/b)c_B V_E/V_A$, les facteurs changent selon $(1/2) \times 4/2 = 1$: la concentration calculée reste la même. Il faut choisir une burette et un protocole compatibles avec le volume prévu.

 **Vérifier.** Doubler la prise d'essai double la matière à doser; diviser la concentration titrante par deux double encore le volume nécessaire. Les deux effets se multiplient : $2 \times 2 = 4$.

III • CORRECTIONS

Corrections · à partir du 27

Les coefficients précèdent les nombres.

27 Un repérage entre deux ajouts

Énoncé

Le franchissement du critère expérimental se produit entre 10,40 et 10,45 mL. Les observations donnent cet encadrement du point final, avec la convention de persistance du protocole. 10,425 mL est seulement le milieu de l'intervalle, pas une mesure exacte. De plus, le premier excès coloré peut être légèrement postérieur à l'équivalence chimique. Une estimation doit conserver la précision de la burette, la taille des ajouts et la limite de détection.

 **Vérifier.** Les seules observations certaines sont « pas encore persistant » à 10,40 mL et « persistant » à 10,45 mL ; aucune ne localise le point final au millièème de millilitre.

28 Une transformation avant le dosage

Énoncé

Il reste 90 % de la quantité initiale de Fe(II). À concentration titrante fixée, le volume équivalent est proportionnel à cette quantité : $V_{E,\text{mesuré}} = 0,90V_{E,\text{initial}}$. Donc $V_{E,\text{initial}} = 9,00/0,90 = 10,0$ mL. Le dosage mesure bien le Fe(II) encore présent, mais sous-estimerait de 10 % la quantité initiale si l'on ignorait l'oxydation. Répéter le même protocole ne supprime pas nécessairement ce biais.

 **Vérifier.** 90 % de 10,0 mL donne les 9,00 mL mesurés : le retour à la situation sans oxydation est cohérent.

III • CORRECTIONS

Corrections · à partir du 29

Les coefficients précèdent les nombres.

29 Approfondir : vitamine C et reste de diiode

Énoncé

1. La réaction avec le thiosulfate impose $n_{I,\text{restant}} = c_T V_E / 2$. On obtient $0,0100 \times 0,0120 / 2 = 6,00 \times 10^{-5} \text{ mol} = 0,0600 \text{ mmol}$.
2. Le reste 0,0600 mmol est inférieur aux 0,150 mmol apportées : le bilan est physiquement admissible.
3. $n_{I,\text{consommé}} = 0,150 - 0,0600 = 0,0900 \text{ mmol}$. Le rapport 1 : 1 donne cette même quantité de vitamine C dans les 10,0 mL.
4. Dans 100 mL, $n = 0,900 \text{ mmol}$. Puis $m = nM = 0,000900 \times 176,0 = 0,1584 \text{ g} \simeq 158 \text{ mg}$.
5. Le dosage est indirect : le diiode réagit d'abord avec la vitamine C, puis le second titrage mesure le *diiodé restant*. Cette quantité est soustraite à la quantité apportée pour retrouver ce qui a été consommé.

 **Véifier.** Le reste 0,0600 mmol est compris entre 0 et les 0,150 mmol apportées; la quantité consommée est donc physiquement admissible.

30 Approfondir : détecter une incohérence

Énoncé

1. Le reste calculé serait $n_{I,\text{restant}} = c_T V_E / 2 = 0,0200 \times 0,0180 / 2 = 1,80 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0,180 \text{ mmol}$.
2. Cette quantité dépasse les 0,150 mmol apportées : le modèle annoncé est incompatible avec les données.
3. Le calcul consommé = apporté – restant donnerait $-0,0300 \text{ mmol}$, résultat impossible. On ne remplace surtout pas cette valeur par sa valeur absolue.
4. Il faut contrôler la concentration et le volume du thiosulfate, les unités, la quantité de diiode réellement apportée et l'existence d'une autre transformation. Aucun dosage valable ne peut être annoncé avant d'avoir résolu l'incohérence.

 **Véifier.** Dans le modèle annoncé, une quantité « restante » ne peut excéder la quantité apportée. Ce contrôle de domaine doit précéder tout calcul de masse ou de concentration.

III · CORRECTIONS

Corrections · à partir du 31

Les coefficients précèdent les nombres.

31 Automatiser sans perdre les unités

Énoncé

1. À l'équivalence, $n_A/a = n_B/b$, donc $c_A V_A/a = c_B V_E/b$. On isole $c_A = (a/b)c_B(V_E/V_A)$.

2. Une fonction correspondante est :

```
def concentration(a, b, cB, VE, VA):  
    return (a/b) * cB * (VE/VA)
```

3.

```
print(concentration(5, 1, 0.0100, 12.0, 20.0))
```

On obtient $0,0300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4. Le rapport V_E/V_A est sans dimension et reste identique si les deux volumes sont convertis de mL en L : les facteurs 10^{-3} se simplifient. En revanche, dans le calcul isolé $n = cV$, avec c en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, il faut convertir V en L pour obtenir des mol.

III • CORRECTIONS

Corrections · à partir du 32

Les coefficients précèdent les nombres.

32 Bilan : du flacon à la décision

Énoncé

1 • Quantité dans la prise d'essai À l'équivalence, $n(\text{H}_2\text{O}_2) = (5/2)c_B V_E = 2,5 \times 0,0200 \times 0,0116 = 5,80 \times 10^{-4} \text{ mol}$.

2 • Fille puis mère $c_f = n/V_A = 0,0580 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le facteur de dilution vaut $F = 100,0/10,0 = 10,0$. Ainsi $c_m = Fc_f = 0,580 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

3 • Concentration en masse $c_{\text{masse}} = c_m M = 0,580 \times 34,0 = 19,72 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, soit $19,7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à trois chiffres significatifs. Dans $0,250 \text{ L}$, $m = c_{\text{masse}} V = 4,93 \text{ g}$.

4 • Comparaison Avec la valeur non arrondie, l'écart relatif est $|19,72 - 20,0|/20,0 = 0,0140$, soit $1,40 \%$. Le résultat respecte le critère de 2% donné dans l'exercice.

Cette comparaison porte sur le résultat calculé. Une décision expérimentale complète tiendrait aussi compte de l'incertitude et de la validité du protocole.

 **Vérifier.** La concentration en masse calculée, $19,72 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, est proche des $20,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ annoncés et l'écart relatif $1,40 \%$ est bien inférieur à 2% .

III • CORRECTIONS 33 ET 34

Prélèvement direct et dosage indirect

La relation d'équivalence s'écrit dans le mélange titré, puis on remonte les préparations.

33 Contrôler le fer d'un complément alimentaire

Énoncé

1. Les ions fer(II) de la prise d'essai sont titrés; les ions permanganate sont le titrant. V_E est le volume de titrant nécessaire pour atteindre les proportions stœchiométriques avec la quantité de fer(II) présente.

2. Mn : 1; Fe : 5; O : 4; H : 8 de chaque côté. La charge vaut $-1 + 8 + 10 = +17$ à gauche et $2 + 15 = +17$ à droite.

3. Les coefficients donnent $n(\text{Fe}^{2+}) = 5n_E(\text{MnO}_4^-)$.

4.

$$n_E(\text{MnO}_4^-) = c_B V_E = 4,00 \times 10^{-4} \times 0,0101 = 4,04 \times 10^{-6} \text{ mol.}$$

5. La prise d'essai contient $5 \times 4,04 \times 10^{-6} = 2,02 \times 10^{-5} \text{ mol}$ de fer(II).

6. Dans 0,0200 L, $c_A = 2,02 \times 10^{-5} / 0,0200 = 1,01 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

7. La fiole contient $n_{\text{total}} = c_A \times 0,2500 = 2,525 \times 10^{-4} \text{ mol}$. La masse vaut $m = nM = 2,525 \times 10^{-4} \times 55,8 = 0,01409 \text{ g} = 14,09 \text{ mg}$.

8. L'écart relatif est $|14,09 - 14,0| / 14,0 \times 100 = 0,64 \%$. Il est inférieur à 3,0 % : le contrôle satisfait le critère donné.

9. Il faut notamment que la préparation soit quantitative et que tout le fer dosable soit bien sous forme fer(II). La réaction doit aussi être rapide, quantitative et sans espèce concurrente consommant le permanganate.

34 Contrôler une eau de Javel par dosage indirect

Énoncé

1. La Javel commerciale est la mère de la dilution; la fiole de 100,0 mL contient la fille. La prise d'essai de 10,0 mL réagit avec iodure et acide pour former du diiode. C'est ce diiode présent dans le mélange réactionnel qui est ensuite titré par le thiosulfate.
2. L'excès d'iode permet à tout l'hypochlorite de la prise d'essai de se transformer selon la première réaction. L'iode ne doit pas limiter la formation de diiode.
3. Une mole de diiode consomme deux moles de thiosulfate : $n(I_2) = n_E(S_2O_3^{2-})/2$.
4. $n_E(S_2O_3^{2-}) = 0,0500 \times 0,0120 = 6,00 \times 10^{-4}$ mol. Donc $n(I_2) = 3,00 \times 10^{-4}$ mol.
5. La première réaction forme une mole de diiode par mole d'hypochlorite : $n(ClO^-) = 3,00 \times 10^{-4}$ mol dans la prise d'essai.
6. $c_f = n/V = 3,00 \times 10^{-4}/0,0100 = 3,00 \times 10^{-2}$ mol · L⁻¹.
7. $F = 100,0/5,00 = 20,0$; la concentration commerciale vaut $c_0 = Fc_f = 0,600$ mol · L⁻¹.
8. $c_m = c_0M = 0,600 \times 74,5 = 44,7$ g · L⁻¹ en équivalent NaClO.
9. Dans 0,250 L, $m = c_mV = 44,7 \times 0,250 = 11,2$ g.
10. Le titrage mesure la quantité contenue dans les 10,0 mL de fille. Les 5,00 mL sont le prélèvement de mère utilisé pour fabriquer toute la fille; les 100,0 mL sont son volume final. Ils interviennent ensuite dans le facteur de dilution, pas comme volume de la prise titrée.



Véifier. Le chemin est : thiosulfate → diiode → hypochlorite de la prise → concentration de la fille → concentration de la Javel.

III • CORRECTIONS 35 ET 36

Valeur d'étiquette et répétabilité

Une série serrée renseigne sur la dispersion, pas sur tous les biais possibles.

35 Dosage direct de la vitamine C d'un comprimé

Énoncé

1. La vitamine C contenue dans les 20,0 mL est titrée; la solution de diiode est le titrant. La prise d'essai représente un dixième des 200,0 mL préparés.
2. Le rapport 1 : 1 donne $n(\text{vitamine C}) = n_E(\text{I}_2)$ dans la prise.
3. $n_E(\text{I}_2) = 0,00500 \times 0,0114 = 5,70 \times 10^{-5} \text{ mol}$.
4. La prise contient donc $5,70 \times 10^{-5} \text{ mol}$ de vitamine C.
5. La solution totale contient dix fois plus : $n_{\text{total}} = 5,70 \times 10^{-4} \text{ mol}$.
6. $m = nM = 5,70 \times 10^{-4} \times 176,0 = 0,10032 \text{ g} = 100,32 \text{ mg}$.
7. L'écart relatif vaut $|100,32 - 100|/100 \times 100 = 0,32 \%$.
8. Une espèce concurrente qui consomme le diiode augmente le volume équivalent. En attribuant tout le diiode à la vitamine C, on surestime sa quantité et sa masse.

36 Peroxyde d'hydrogène : répétabilité et décision

Énoncé

1. $\overline{V}_E = (11,5 + 11,6 + 11,7)/3 = 11,6 \text{ mL}$. L'étendue vaut 0,2 mL.
2. À l'équivalence, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/5 = n(\text{MnO}_4^-)/2$, donc $n(\text{H}_2\text{O}_2) = (5/2)n_E(\text{MnO}_4^-)$.
3. $n_E(\text{MnO}_4^-) = 0,0200 \times 0,0116 = 2,32 \times 10^{-4} \text{ mol}$.
4. La prise contient $n(\text{H}_2\text{O}_2) = (5/2) \times 2,32 \times 10^{-4} = 5,80 \times 10^{-4} \text{ mol}$.
5. $c_f = n/V = 5,80 \times 10^{-4}/0,0100 = 0,0580 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
6. $F = 100,0/10,0 = 10,0$; $c_0 = 0,580 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
7. $c_m = c_0 M = 0,580 \times 34,0 = 19,72 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.
8. L'écart relatif vaut $|19,72 - 20,0|/20,0 \times 100 = 1,40 \%$. Il respecte le critère de 2,0 %.
9. La faible étendue indique une bonne répétabilité des volumes dans cette série. Elle n'exclut pas une erreur commune aux trois essais : titrant mal étalonné, dilution erronée ou réaction parasite.

III • CORRECTIONS 37 ET 38

Traiter une série et dimensionner le titrage

Le choix de la concentration titrante conditionne la qualité de la lecture.

37 Une série de volumes et une bulle repérée

Énoncé

1. Une partie du liquide quittant la burette remplit d'abord l'embout au lieu d'atteindre l'erlenmeyer. Le volume lu est donc supérieur au volume réellement versé au mélange; utiliser toute la lecture surestime la quantité titrante et la concentration calculée.
2. Le quatrième résultat est associé à une anomalie observée et documentée qui invalide le protocole. On ne l'écarte pas simplement parce qu'il gêne la moyenne; on le conserve dans le cahier, mais on ne l'utilise pas comme essai valide.
3. $\bar{V}_E = (12,42 + 12,39 + 12,41)/3 = 12,4067 \text{ mL}$, soit 12,41 mL à la précision de lecture.
4. L'étendue des essais valides est $12,42 - 12,39 = 0,03 \text{ mL}$.
5. Le rapport 1 : 1 donne $c_A V_A = c_B V_E$, donc $c_A = c_B V_E / V_A$.
6. $c_A = 0,1000 \times 12,4067 / 10,00 = 0,12407 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, les deux volumes étant dans la même unité et leur rapport sans dimension.
7. Avec 12,39 et 12,42 mL, on trouve respectivement 0,1239 et 0,1242 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
8. Cet intervalle ne décrit que la dispersion de trois volumes. Il n'intègre pas les incertitudes sur c_B , la pipette, la burette, le repérage ni un éventuel biais commun.

38 Choisir la concentration du titrant avant l'expérience

Énoncé

1. $n(\text{Fe}^{2+}) \simeq 0,0400 \times 0,0200 = 8,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$.
2. Il faut cinq fois moins de permanganate : $n_E(\text{MnO}_4^-) = 1,60 \times 10^{-4} \text{ mol}$.
3. $V_E = n/c$. Les volumes prévus sont 160 mL, 16,0 mL et 1,60 mL pour les trois concentrations dans l'ordre.
4. On choisit $0,0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, seul titrant qui place V_E entre 10 et 20 mL.
5. $\overline{V}_E = (15,85 + 15,90 + 15,88)/3 = 15,8767 \text{ mL}$.
6.
$$c_A = \frac{5c_B\overline{V}_E}{V_A} = \frac{5 \times 0,0100 \times 15,8767}{20,0} = 0,03969 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$
7. L'écart relatif à 0,0400 vaut $|0,03969 - 0,0400|/0,0400 \times 100 \simeq 0,77 \%$.
8. Une même incertitude absolue de lecture représente une fraction beaucoup plus grande de 1,60 mL que de 16,0 mL. Le point final devient donc relativement moins précis.
9. On peut diluer quantitativement le titrant par un facteur adapté, ou augmenter la prise d'essai si le protocole, la burette et les quantités disponibles le permettent.

III • CORRECTIONS 39 ET 40

Contexte réglementaire et dosage en retour

Les interférences fixent le sens du biais ; elles ne se corrigent pas par un simple arrondi.

39 Dosier le dioxyde de soufre d'un vin

Énoncé

1. Le dioxyde de soufre du vin est titré ; la solution de diiode est le titrant.
2. Le rapport 1 : 1 donne $n(\text{SO}_2) = n_E(\text{I}_2)$ dans la prise d'essai.
3. $n_E(\text{I}_2) = 5,00 \times 10^{-3} \times 0,00840 = 4,20 \times 10^{-5} \text{ mol}$.
4. Dans 0,0200 L, $c(\text{SO}_2) = 4,20 \times 10^{-5} / 0,0200 = 2,10 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
5. $c_m = cM = 2,10 \times 10^{-3} \times 64,1 = 0,1346 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 135 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.
6. $135 < 150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$: le résultat calculé est sous la limite indiquée.
7. Une autre espèce qui consomme du diiode augmente V_E . Si tout est attribué au dioxyde de soufre, sa concentration est surestimée.
8. Il faut vérifier la sélectivité du dosage, les transformations possibles du prélèvement et l'incertitude autour de $135 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Le calcul seul ne suffit pas à une décision réglementaire définitive.

40 Déterminer la teneur en cuivre d'un alliage

Énoncé

1. L'iodure en excès garantit que tous les ions cuivre(II) de la prise puissent former CuI et le diiode correspondant. Il ne doit pas être limitant.
2. La première équation donne $n(\text{Cu}^{2+}) = 2n(\text{I}_2)$.
3. La seconde donne $n_E(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 2n(\text{I}_2)$.
4. Les deux membres de droite étant identiques, $n(\text{Cu}^{2+}) = n_E(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ dans la prise d'essai.
5. $n_E(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,100 \times 0,00620 = 6,20 \times 10^{-4} \text{ mol}$.
6. La prise contient donc $6,20 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de cuivre.
7. 25,0 mL représentent un dixième des 250,0 mL : $n_{\text{total}}(\text{Cu}) = 6,20 \times 10^{-3} \text{ mol}$.
8. $m(\text{Cu}) = 6,20 \times 10^{-3} \times 63,5 = 0,3937 \text{ g}$. Le pourcentage vaut $0,3937/0,500 \times 100 = 78,7 \%$.
9. 78,7 % appartient à l'intervalle [75; 80] % annoncé.
10. Une dissolution incomplète laisse du cuivre hors de la solution et sous-estime la teneur. Une autre espèce qui oxyde l'iodure forme du diiode supplémentaire et surestime la teneur attribuée au cuivre.



Véifier. Les deux coefficients 2 se compensent : dans ce protocole précis, une mole de thiosulfate à l'équivalence correspond à une mole de cuivre dans la prise.

BILAN

Ce que tu dois savoir refaire

Le volume équivalent prend son sens dans une réaction et un prélèvement.

Identifier	Espèce titrée dans un prélèvement V_A ; titrant de concentration connue c_B ; volume ajouté mesuré par la burette.
Modéliser	Réaction suffisamment rapide, quantitative et de stœchiométrie connue, sans réaction parasite significative.
Équivalence	Pour $aA + bB$, $n_{A,0}/a = n_{B,E}/b$. Quantités introduites dans les proportions stœchiométriques.
Calculer	$c_A = (a/b)c_B V_E/V_A$. Relire les coefficients à chaque réaction.
Interpréter	Avant : titrant limitant. Après : espèce titrée épuisée. Relier la couleur à l'espèce présente et distinguer point final observé et équivalence.
Remonter	Solution mère : $c_m = F c_f$. Échantillon total : $n_{\text{total}} = n_A (V_S/V_A)$. Chaque facteur correspond à une opération distincte.
Contrôler	Unités, ordre de grandeur, sens des erreurs, absence de quantité négative, précision cohérente.

Dans $n = cV$: n en mol, c en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et V en L. Dans $m = nM$: m en g et M en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Un facteur de dilution et un rapport de volumes de même unité sont sans dimension.

Reprendre le bon obstacle

Rôles, mesure et coefficients : exercices 1 à 8. Avant/à/après : 9 à 16. Dilution et échantillon : 17 à 20. Erreurs et protocole : 21 à 28. Dosage indirect : 29 et 30. Numérique et synthèse : 31 et 32.

Conditions d'utilisation

© 2026 Rémi Piau – Alors on science !

L'utilisation en classe, la projection, l'impression et la photocopie, intégrales ou partielles, sont autorisées pour un usage personnel ou pour les élèves directement accompagnés, sans vente des copies et en conservant le nom de l'auteur, la marque et les présentes mentions.

La diffusion numérique à des tiers, la mise en ligne, la publication de versions modifiées et l'exploitation commerciale du document ou de ses extraits nécessitent l'autorisation écrite préalable de Rémi Piau. Toute commercialisation est réservée à Alors on science!, sauf autorisation écrite.

Tous les autres droits sont réservés, sous réserve des exceptions prévues par la loi.