

TERMINALE SPÉCIALITÉ · PHYSIQUE-CHIMIE · CONSTITUTION ET TRANSFORMATIONS DE LA MATIÈRE · CHAPITRE 3



R. RINGUET · 2026 – 2027

Exercices 2 Titrages

Application : degré d'acidité d'un vinaigre, courbe dérivée, chlorures d'une eau, vitamine C, dureté, contrôle d'une étiquette

7 exercices · niveau ●●○ · durée conseillée : 2 h · calculatrice autorisée

★ À RETENIR — Ce qu'il faut savoir faire à la fin de la feuille

- Exploiter un titrage suivi par pH-métrie (tangentes, courbe dérivée), par conductimétrie (correction de dilution, intersection de deux droites) ou par colorimétrie pour déterminer une concentration, une masse, un titre, une dureté ou un degré d'acidité.
- Contrôler l'indication d'une étiquette : écart relatif, incertitude-type, écart normalisé ; concevoir un protocole (dilution, prise d'essai, verrerie) adapté au matériel disponible.

Exercice 1 Le degré d'acidité d'un vinaigre

●●○

Le *degré d'acidité* d'un vinaigre est la masse d'acide éthanóïque CH_3COOH , en grammes, contenue dans 100 g de vinaigre. Un vinaigre d'alcool porte l'indication « 7° ». Il est dilué 10 fois ; on titre $V_A = 20,0 \text{ mL}$ du vinaigre dilué par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_B = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (figure 1). Masse volumique du vinaigre : $\rho = 1,01 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

■ **DONNÉES** $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ • indicateurs colorés (zone de virage) : hélianthine 3,1 – 4,4 • bleu de bromothymol 6,0 – 7,6 • phénolphthaléine 8,2 – 10,0 • écart normalisé $z = \frac{|x_{\text{mes}} - x_{\text{réf}}|}{u(x)}$, compatibilité admise si $z < 2$

- 1.1 Pourquoi dilue-t-on le vinaigre avant de le titrer ? Décrire la préparation de 100,0 mL de vinaigre dilué 10 fois en nommant la verrerie.
- 1.2 Écrire l'équation de la réaction support, sachant que l'ion hydroxyde capte un ion H^+ à l'acide éthanóïque.
- 1.3 Déterminer V_E par la méthode des tangentes et lire le pH à l'équivalence. En déduire la concentration du vinaigre dilué, puis celle du vinaigre.
- 1.4 Calculer le titre massique du vinaigre en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, puis son degré d'acidité. Calculer l'écart relatif avec l'indication de l'étiquette.
- 1.5 L'incertitude-type sur le degré d'acidité vaut $u = 0,15^\circ$. Calculer l'écart normalisé et conclure sur la conformité du produit. Quel indicateur coloré de l'encadré conviendrait pour repérer l'équivalence sans pH-mètre ?

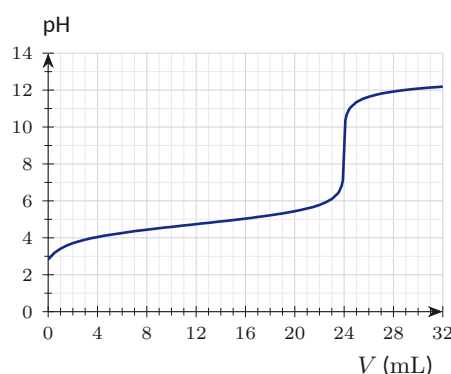


Figure 1 — Titrage pH-métrique du vinaigre dilué

Exercice 2 Python : le volume équivalent par la courbe dérivée

●●○

Plutôt que de tracer des tangentes, on calcule la dérivée $\frac{dpH}{dV}$ par la méthode des différences centrées : pour chaque mesure interne i , $\left(\frac{dpH}{dV}\right)_i \approx \frac{pH_{i+1} - pH_{i-1}}{V_{i+1} - V_{i-1}}$. Le programme ci-dessous exploite les mesures du titrage de l'exercice 1 relevées tous les 0,5 mL au voisinage du saut ; il affiche 24.0 4.64.

```

1 V = [21.0, 21.5, 22.0, 22.5, 23.0, 23.5, 24.0, 24.5, 25.0, 25.5, 26.0, 26.5, 27.0]
2 pH = [5.59, 5.67, 5.78, 5.92, 6.10, 6.41, 8.74, 11.05, 11.35, 11.52, 11.64, 11.73, 11.81]
3 Ve, dmax = V[1], 0.0
4 for i in range(1, len(V) - 1):
5     d = ... # ligne à compléter
6     if d > dmax:
7         dmax = d
8         Ve = V[i]
9 print(Ve, round(dmax, 2))

```

- 2.1** Compléter la ligne 5, puis calculer « à la main » la valeur de d pour $i = 4$ (c'est-à-dire en $V = 23,0$ mL).
- 2.2** Interpréter les deux nombres affichés et préciser leur unité. Le résultat est-il cohérent avec la lecture de la figure 1 ?
- 2.3** Quelle est la précision maximale que peut donner ce programme sur V_E ? Proposer une modification du protocole permettant de l'améliorer. Citer enfin un avantage et un inconvénient de la courbe dérivée par rapport à la méthode des tangentes.

Exercice 3 Les ions chlorure d'une eau minérale



Une eau minérale annonce sur son étiquette une teneur en ions chlorure de $105 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour la contrôler, on titre $V_A = 20,0$ mL de cette eau par une solution de nitrate d'argent ($\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$) de concentration $c_B = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; il se forme un précipité blanc de chlorure d'argent. On relève la conductivité après chaque ajout et on la corrige de la dilution : $\sigma' = \sigma_{\text{mes}} \times \frac{V_A + V}{V_A}$ (figure 2). Pour l'exploitation, on assimile cette eau à une solution de chlorure de sodium.

■ **DONNÉES** $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ • λ à 25°C en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$: $\text{Na}^+ 5,01$
 $\text{Cl}^- 7,63$ • $\text{NO}_3^- 7,14$ • $\text{Ag}^+ 6,19$

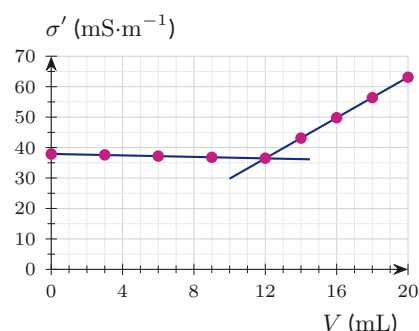


Figure 2 — Conductivité corrigée en fonction de V

- 3.1** Écrire l'équation de la réaction support et justifier qu'elle peut servir de réaction de titrage.
- 3.2** Expliquer pourquoi la conductivité mesurée doit être corrigée de la dilution avant d'être exploitée.
- 3.3** Justifier, à l'aide des conductivités molaires ioniques, que la première portion de la courbe soit presque horizontale et la seconde nettement croissante.
- 3.4** Déterminer graphiquement V_E , puis la concentration en ions chlorure de l'eau, en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ puis en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; calculer l'écart relatif avec l'étiquette et conclure. Pourquoi un suivi pH-métrique serait-il ici inadapté ?

Exercice 4 La vitamine C d'un comprimé



Un comprimé effervescent porte l'indication « vitamine C 500 mg ». Dissous dans l'eau distillée, il donne, après complément au trait de jauge d'une fiole de $200,0$ mL, la solution S . On prélève $V_A = 10,0$ mL de S , on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon et on titre par une solution de diiode à $c_B = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $V_E = 14,0$ mL. Équation support : $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{I}^-$.

■ **DONNÉES** $M(\text{acide ascorbique } \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 176,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

- 4.1** L'empois d'amidon prend une teinte bleu foncé en présence de diiode. Expliquer comment l'équivalence est repérée et préciser le changement de couleur observé.
- 4.2** Écrire la relation à l'équivalence, puis calculer la quantité d'acide ascorbique de la prise d'essai. En déduire la masse d'acide ascorbique du comprimé, l'écart relatif avec l'indication de la boîte, et conclure.

- 4.3 L'acide ascorbique est lentement oxydé par le dioxygène de l'air. Si la solution S a été préparée la veille, la masse trouvée est-elle surestimée ou sous-estimée ? Quelle précaution expérimentale en déduire ?

Exercice 5 La dureté d'une eau



La *dureté* d'une eau mesure sa teneur globale en ions calcium et magnésium : une concentration de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ces ions correspond à 1°f (degré français) ; l'eau est dite douce en dessous de 15°f , moyennement dure entre 15°f et 30°f , et dure au-delà. On titre $V_A = 50,0 \text{ mL}$ d'eau du robinet par une solution d'edta (ion Y^{4-}) de concentration $c_B = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, en présence de noir ériochrome T qui vire du rouge au bleu à l'équivalence ; les réactions support, totales et rapides, s'écrivent $\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} \longrightarrow \text{CaY}^{2-}$ et $\text{Mg}^{2+} + \text{Y}^{4-} \longrightarrow \text{MgY}^{2-}$. On obtient $V_E = 12,0 \text{ mL}$.

■ **DONNÉES** $M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- 5.1 Justifier que la quantité d'edta versée à l'équivalence est égale à la quantité totale d'ions calcium et magnésium titrés, quelles que soient leurs proportions.
- 5.2 Calculer la concentration totale en ces ions, puis la dureté de l'eau : comment la qualifier ? En supposant les ions magnésium négligeables, calculer la teneur en ions calcium, en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.
- 5.3 Quel volume équivalent aurait-on obtenu avec une prise d'essai de $10,0 \text{ mL}$? Pourquoi ce choix serait-il moins précis ?
- 5.4 La même eau, après passage dans un adoucisseur, donne $V'_E = 1,2 \text{ mL}$ dans les mêmes conditions : calculer la nouvelle dureté et le pourcentage d'ions éliminés.

Exercice 6 Contrôler une étiquette : l'esprit de sel



L'esprit de sel est une solution commerciale d'acide chlorhydrique, d'étiquette : pourcentage massique $p = 23 \%$, densité $d = 1,11$. On dilue cette solution 200 fois, puis on titre $V_A = 20,0 \text{ mL}$ de la solution diluée par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_B = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: $V_E = 13,8 \text{ mL}$. Verrerie disponible : pipettes jaugées de $10,0 \text{ mL}$ et $20,0 \text{ mL}$, fioles jaugées de $100,0 \text{ mL}$ et $200,0 \text{ mL}$.

■ **DONNÉES** $M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ • écart normalisé $z = \frac{|x_{\text{mes}} - x_{\text{réf}}|}{u(x)}$, compatibilité admise si $z < 2$

- 6.1 Calculer la concentration $c_{\text{ét}}$ attendue d'après l'étiquette.
- 6.2 Proposer un protocole de dilution en deux étapes permettant d'obtenir le facteur 200 avec la verrerie disponible. Quelle précaution prendre lors de la manipulation d'une solution aussi concentrée ?
- 6.3 Déterminer la concentration de la solution diluée, puis celle c_{mes} de la solution commerciale.
- 6.4 En déduire le titre massique, puis le pourcentage massique correspondant. Comparer à l'étiquette.
- 6.5 L'incertitude-type sur c_{mes} vaut $u = 0,12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Écrire le résultat sous la forme $c_{\text{mes}} = (\dots \pm \dots) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, calculer l'écart normalisé et conclure.

Exercice 7 Concevoir un titrage



On veut déterminer la concentration d'un déboucheur liquide à l'hydroxyde de sodium, estimée aux alentours de $1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Matériel : burette graduée de $25,0 \text{ mL}$ (graduations tous les $0,1 \text{ mL}$), acide chlorhydrique à $c_B = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pipettes jaugées de $10,0 \text{ mL}$ et $20,0 \text{ mL}$, fioles jaugées de $100,0 \text{ mL}$, $200,0 \text{ mL}$ et $500,0 \text{ mL}$, pH-mètre, béchers.

- 7.1 Calculer le volume de titrant qu'il faudrait verser pour titrer directement $10,0 \text{ mL}$ de déboucheur. Conclure.
- 7.2 On souhaite que le volume équivalent soit compris entre 10 mL et 20 mL avec une prise d'essai de $10,0 \text{ mL}$. Montrer que la concentration de la solution diluée doit être comprise entre deux valeurs à préciser, puis choisir un facteur de dilution réalisable avec la verrerie disponible.
- 7.3 Rédiger le protocole complet du titrage, de la dilution à la détermination de V_E . Pourquoi rince-t-on la burette avec la solution titrante, alors que le bécher est simplement rincé à l'eau distillée ?
- 7.4 Un binôme obtient $V_E = 15,1 \text{ mL}$: calculer la concentration du déboucheur, puis l'incertitude relative qu'entraîne une incertitude de lecture de $0,1 \text{ mL}$ sur V_E .