

$$c_d = \frac{0,20 \times 16}{10,0} = 0,32 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{et } c = 10 c_d = 3,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Calculons cette concentration en quantité de matière d'hydroxyde de sodium d'après l'indication du fabricant :

$$\begin{aligned} c_{\text{fab}} &= \frac{n(\text{NaOH})_{\text{dans 1 L de déboucheur}}}{V_{1 \text{ L de déboucheur}}} \\ &= \frac{m(\text{NaOH})_{\text{dans 1 L de déboucheur}}}{M(\text{NaOH}) \cdot V_{1 \text{ L de déboucheur}}} \\ &= \frac{10 \% \cdot m_{1 \text{ L de déboucheur}}}{M(\text{NaOH}) \cdot V_{1 \text{ L de déboucheur}}} \\ &= \frac{10 \% \times 1,23 \times 1,00 \times 10^3}{40,0 \times 1,0} = 3,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Cette valeur est très proche de celle trouvée expérimentalement.

EXERCICES

Vérifier l'essentiel

■ p. 74

- 1** La proposition A est une bonne réponse.
La proposition B n'est pas une bonne réponse car c'est le quotient de la masse de soluté par la masse de la solution.
La proposition C n'est pas une bonne réponse car c'est le quotient de la masse de soluté par la masse de la solution.
- 2** La proposition A est une bonne réponse.
La proposition B n'est pas une bonne réponse car le titre massique n'a pas d'unité.
La proposition C est une bonne réponse.
- 3** La proposition A n'est pas une bonne réponse car la masse volumique s'exprime en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ par exemple.
La proposition B n'est pas une bonne réponse car la densité n'a pas d'unité.
La proposition C est une bonne réponse.
- 4** La proposition A n'est pas une bonne réponse car elle doit être rapide.
La proposition B n'est pas une bonne réponse car elle doit être totale.
La proposition C est une bonne réponse.
- 5** La proposition A est une bonne réponse.
La proposition B est une bonne réponse.
La proposition C est une bonne réponse.
- 6** La proposition A n'est pas une bonne réponse car c'est le réactif titrant qui est limitant jusqu'à l'équivalence.

La proposition B est une bonne réponse.
La proposition C est une bonne réponse.

7 La proposition A n'est pas une bonne réponse car le milieu réactionnel peut être coloré (ou incolore) et le rester.

La proposition B est une bonne réponse.
La proposition C est une bonne réponse.

8 La proposition A est une bonne réponse.
La proposition B est une bonne réponse.
La proposition C est une bonne réponse.

9 La proposition A n'est pas une bonne réponse car les deux courbes tracées correspondent au titrage d'un acide par une base.

La proposition B est une bonne réponse.
La proposition C n'est pas une bonne réponse car la courbe rouge $\text{pH} = f(V)$ correspond au titrage d'un acide par une base.

10 La proposition A n'est pas une bonne réponse car il s'agirait d'un suivi spectrophotométrique.
La proposition B n'est pas une bonne réponse car il s'agirait d'un suivi pH-métrique.
La proposition C est une bonne réponse.

11 La proposition A n'est pas une bonne réponse car la courbe de titrage présente une rupture de pente.
La proposition B est une bonne réponse.
La proposition C est une bonne réponse.

12 La proposition A n'est pas une bonne réponse car le volume équivalent est 11,2 mL, qui correspond à l'abscisse du point d'intersection des deux portions de droites.

La proposition B n'est pas une bonne réponse car le volume équivalent est 11,2 mL, qui correspond à l'abscisse du point d'intersection des deux portions de droites.

La proposition C est une bonne réponse.

Acquérir les bases

■ p. 75

> 1. Caractériser les solutions

13 1. Cela signifie que, pour 1 000 g de solution aqueuse, il y a 950 g d'acide sulfurique.

2. La teneur en acide de la solution du laboratoire est plus importante.

$$3. d = \frac{M \cdot c}{\rho_{\text{eau}} \cdot w} = \frac{98 \times 17,8}{1,00 \times 10^3 \times 0,95} = 1,8$$

14 1. La solution est préparée à partir de 20 g d'ammoniac pour 100 g de solution obtenue.

$$\begin{aligned} 2. c &= \frac{\rho_{\text{eau}} \cdot d \cdot w}{M} = \frac{1,00 \times 10^3 \times 0,95 \times 0,20}{17} \\ &= 11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

15 1. Les données de l'exercice sont la densité d , le titre massique w , la masse molaire M du soluté, et on sait que $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Donc on utilise la formule suivante (vue en cours, page 69) de la concentration en quantité de matière c :

$$c = \frac{\rho_{\text{eau}} \cdot d \cdot w}{M}$$

AN : $c = \frac{1,00 \times 10^3 \times 1,6 \times 0,75}{98}$ soit $c = 12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. Pour réaliser une dilution, voici le matériel nécessaire : une fiole jaugée, une pipette jaugée et un pipeteur, un bécher.

3. Pour préparer par dilution un volume $V_{\text{dilué}} = 1,0 \text{ L}$ d'une solution de concentration $c_{\text{dilué}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on doit en prélever un volume V (en L) de la solution commerciale, égal à :

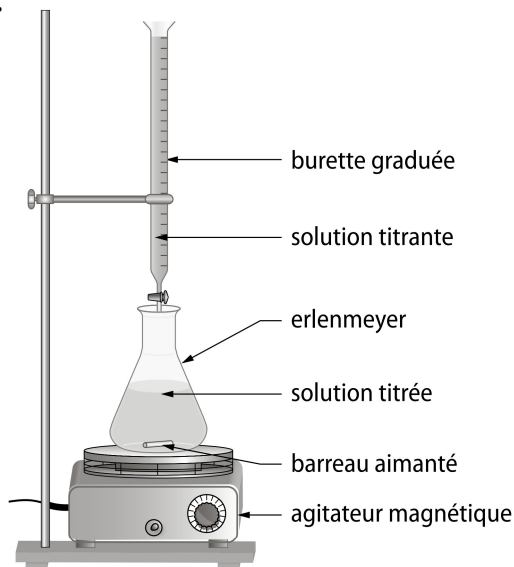
$$V = \frac{c_{\text{dilué}} \cdot V_{\text{dilué}}}{c}$$

AN : $V = \frac{0,1 \times 1,0}{12}$ soit $V = 8,3 \times 10^{-3} \text{ L} = 8,3 \text{ mL}$.

Comme il n'existe pas de pipette jaugée de ce volume, on le prélève à l'aide d'une burette graduée. Il est ensuite transvasé dans une fiole jaugée de 1 L, puis il faut compléter avec de l'eau distillée jusqu'à 1,0 L.

2. Titrage

16 1.



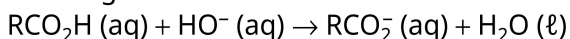
2. La quantité de matière de l'espèce titrée A diminue jusqu'à l'équivalence, où elle s'annule.

La quantité de matière de l'espèce titrante B reste nulle jusqu'à l'équivalence, puis elle augmente.

À l'équivalence, les quantités de matière des espèces titrée A et titrante B sont toutes deux nulles.

3. L'équivalence du titrage correspond à l'état du système chimique pour lequel les espèces chimiques titrante et titrée ont été mélangées dans les proportions stœchiométriques.

17 1. L'équation de la réaction chimique support du titrage est :



2. Pour être utilisée lors d'un titrage, une réaction chimique doit être rapide, totale et unique.

3. Avant l'équivalence, le réactif titrant est le réactif limitant, il est donc entièrement consommé tandis que le réactif titré est en excès.

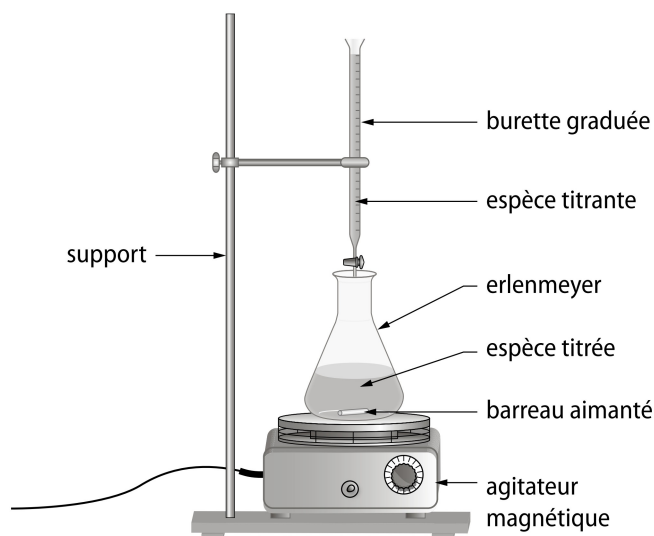
À l'équivalence, les réactifs titrant et titré ont été introduits en proportions stœchiométriques, les deux sont donc entièrement consommés.

Après l'équivalence, le réactif titrant est en excès.

Avant l'équivalence	À l'équivalence	Après l'équivalence
$n(\text{RCO}_2\text{H}_{\text{initial}}) - x > 0$	$n(\text{RCO}_2\text{H}_{\text{initial}}) - x = 0$	$n(\text{RCO}_2\text{H}_{\text{initial}}) - x = 0$
$n(\text{HO}^-_{\text{versé}}) - x = 0$	$n(\text{HO}^-_{\text{versé}}) - x = 0$	$n(\text{HO}^-_{\text{versé}}) - x > 0$
$\frac{n(\text{HO}^-_{\text{versé}})}{< n(\text{RCO}_2\text{H}_{\text{initial}})}$	$\frac{n(\text{HO}^-_{\text{versé}})}{= n(\text{RCO}_2\text{H}_{\text{initial}})}$	$\frac{n(\text{HO}^-_{\text{versé}})}{> n(\text{RCO}_2\text{H}_{\text{initial}})}$

3. Titrage avec suivi pH-métrique

18 1.



2. Pour repérer l'équivalence, on cherche l'abscisse du minimum de la dérivée de la courbe $\text{pH} = f(V)$. Il correspond au volume équivalent V_E .

3. La solution titrée est une base. En effet, il s'agit ici du titrage d'une base par un acide car le pH diminue au cours des ajouts de solution titrante.

4. On aurait pu aussi utiliser la méthode des tangentes : on trace de part et d'autre de la zone de saut de pH deux tangentes à la courbe parallèles, puis une droite qui leur est parallèle et équidistante. Cette droite coupe la courbe de titrage au point d'abscisse V_E , le volume équivalent.

19 1. $\text{AH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$.

2. La méthode des tangentes permet de trouver $V_E \approx 14,4 \text{ mL}$.

3. Soient $n(\text{AH})_i$ la quantité de matière d'acide ascorbique à doser et $n(\text{HO}^-)_E$ la quantité de matière d'ions HO^- versée à l'équivalence.

$$\begin{aligned} n(\text{AH})_i &= n(\text{HO}^-)_E \\ &= c_B \cdot V_E \\ &= 2,00 \times 10^{-2} \times 14,4 \times 10^3 = 2,88 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

4. Dans la fiole jaugée de 100,0 mL, il y avait une quantité de matière d'acide ascorbique AH égale à $10 n(\text{AH})_i$.

$$\text{D'où } m = 10 n(\text{AH})_i \cdot M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6).$$

$$m = 2,88 \times 10^3 \times 176 = 507 \text{ mg} \approx 500 \text{ mg}.$$

L'indication du fabricant « Vitamine C 500 » indique qu'un comprimé de vitamine C contient 500 mg d'acide ascorbique.

20 1. On peut suivre le titrage par pH-métrie et déterminer le volume équivalent par la méthode des tangentes ou la méthode de la dérivée sur le graphe $\text{pH} = f(V)$.

2. Lors du prélèvement de la prise d'essai à la pipette jaugée, le volume se mesure avec une certaine incertitude ; le volume équivalent déterminé graphiquement contient une incertitude également. Toutes ces sources d'incertitude font que tous les binômes ne trouvent pas exactement le même volume équivalent.

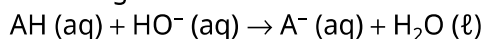
3. Le volume équivalent de 16,3 mL trouvé par le binôme 3 est aberrant puisque, en effet, toutes les autres valeurs sont proches de 12 mL. Il faut donc écarter cette valeur.

4. a. $\bar{V}_E = 12,0 \text{ mL}$

$$\text{b. } \sigma = 0,44 \text{ mL et } u_{V_E} = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} = \frac{0,44}{\sqrt{15}} = 0,11 \text{ mL}.$$

c. $V_E = 12,0 \text{ mL}$ avec une incertitude-type de 0,11 mL.

21 1. L'équation de la réaction chimique support du dosage est :



2. L'équivalence est déterminée par la lecture du maximum sur la dérivée de la courbe $\text{pH} = f(V)$; elle est obtenue pour un volume de solution d'hydroxyde de sodium ajoutée $V_E = 4,0 \text{ mL}$.

3. Soit $n(\text{AH})$ la quantité de matière d'acide lactique AH de la solution S à doser et $n(\text{HO}^-)$ la quantité de matière d'ions HO^- versée à l'équivalence.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$n(\text{AH})_{\text{initiale}} = n(\text{HO}^-)_{\text{versée}} \text{ donc } c_S \cdot V_S = c_1 \cdot V_E,$$

$$\text{soit } c_S = \frac{c_1 \cdot V_E}{V_S}.$$

$$\text{AN : } c_S = \frac{1,00 \times 10^{-3} \times 4,0}{50,00} \text{ soit } c_S = 8,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

4. Pour passer de la concentration c en acide lactique dans le sang du cheval à la concentration c_S , on a effectué une dilution.

Solution-mère : $V = 1,00 \text{ mL}$

$$c = ? \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Solution-fille : $V_S = 50,00 \text{ mL}$

$$c_S = 8,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Au cours d'une dilution, la quantité de matière d'acide lactique ne change pas :

$$c \cdot V = c_S \cdot V_S \text{ donc } c = \frac{c_S \cdot V_S}{V}.$$

$$\text{AN : } c = \frac{8,0 \times 10^{-5} \times 50,00}{1,00} \text{ soit } c = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

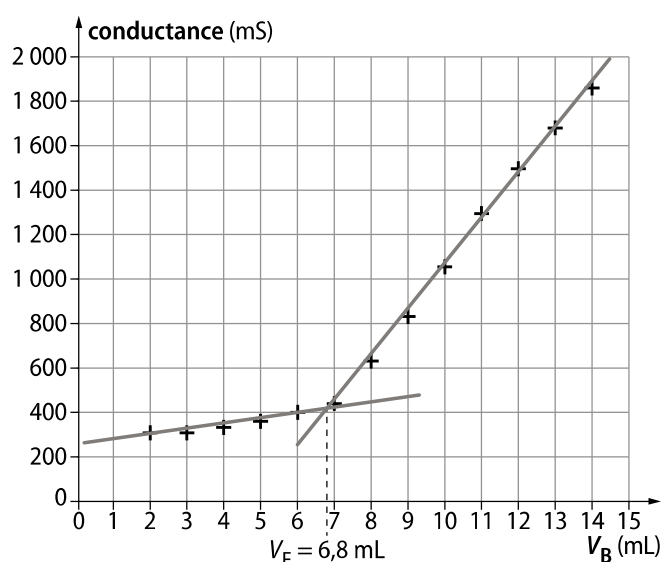
Comme $c > 3,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (valeur du seuil de fatigue, donnée dans l'énoncé), le cheval n'est pas en forme.

► 4. Titrage avec suivi conductimétrique

22 1. $\text{AH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

2. Avant l'équivalence, HO^- est le réactif limitant, il est totalement consommé au fur et à mesure de son ajout. Il apparaît des ions A^- qui font augmenter la conductance. Au-delà de l'équivalence, les ions HO^- ajoutés ne sont plus consommés. Ils sont responsables de l'augmentation de la conductance.

3. On trace deux segments de droite passant par le maximum de points. L'abscisse du point d'intersection de ces deux droites permet d'obtenir le volume équivalent : $V_E = 6,8 \text{ mL}$.



4. a. À l'équivalence et d'après l'équation, on a

$$n(\text{AH})_{\text{initiale}} = n(\text{HO}^-)_{\text{versée}}.$$

$$\text{Donc } c_A \cdot V_A = c_B \cdot V_E.$$

$$\begin{aligned} \text{D'où } c_A &= \frac{c_B \cdot V_E}{V_A} = \frac{1,0 \times 10^{-1} \times 6,8}{100} \\ &= 6,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}. \end{aligned}$$

b. La masse d'acide acétylsalicylique est :

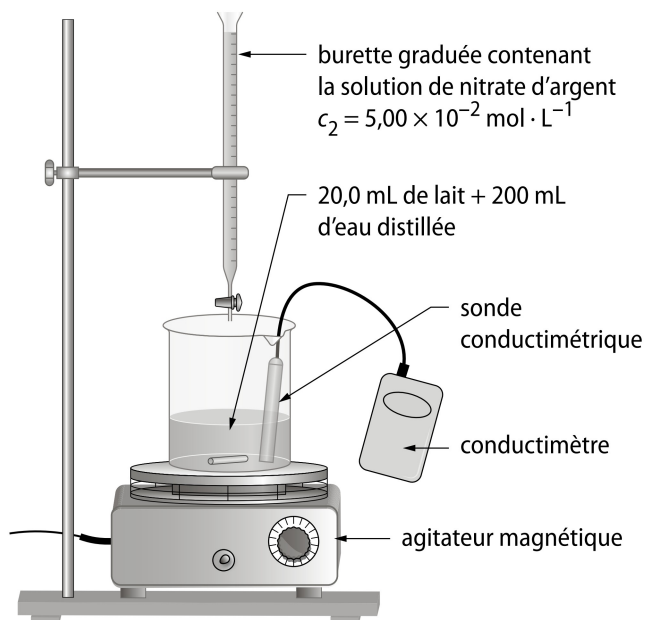
$$m_A = c_A \cdot V \cdot M(\text{AH})$$

$$m_A = 6,8 \times 10^{-3} \times 0,250 \times 180$$

$$m_A = 0,31 \text{ g}$$

Ce résultat est compatible avec la masse $m = 0,32 \text{ g}$ dissoute pour préparer la solution.

23 1. Schéma du montage expérimental :



2. Le changement de pente correspond à l'équivalence, c'est-à-dire au changement de réactif limitant. Avant l'équivalence, à chaque fois qu'un ion Cl^- réagit avec un ion Ag^+ , un ion spectateur NO_3^- tombe dans le bécher. C'est comme si un ion NO_3^- remplaçait un ion Cl^- .

Comme les ions Cl^- ont une meilleure conductivité molaire ionique ($\lambda_{\text{Cl}^-(\text{aq})} > \lambda_{\text{NO}_3^-(\text{aq})}$), la conductivité σ du milieu diminue. On obtient ici une droite de pente négative.

Après équivalence, il n'y a plus d'ions Cl^- . La concentration en ions Ag^+ et NO_3^- augmente, donc la conductivité augmente. On obtient une droite de pente positive.

Conclusion : c'est la représentation graphique **C** qui convient pour ce titrage.

3. Le volume équivalent correspond à l'intersection des deux portions de droite de la courbe :

$$V_E = 11,6 \text{ mL.}$$

Faire le point avant d'aller plus loin ■ p. 77

► Définir le titre massique d'une solution.

Le titre massique w d'une solution est le quotient de la masse de soluté contenu dans un échantillon de solution par la masse de cet échantillon. Il s'exprime en pourcentage et sans unité.

► Donner la différence entre densité et masse volumique.

La masse volumique ρ d'une solution est sa masse par unité de volume, exprimée en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

La densité d d'une solution, sans unité, est le quotient de sa masse volumique ρ par celle de l'eau ρ_{eau} , les deux masses volumiques étant exprimées dans la même unité.

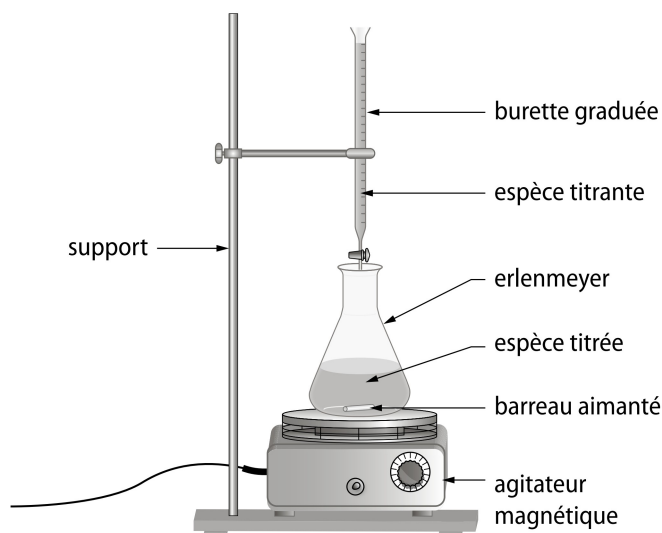
► Définir un titrage.

Un titrage est une méthode de dosage qui consiste à déterminer la quantité de matière (ou la concentration ou la masse) d'une espèce chimique à l'aide d'une transformation chimique.

► Citer les propriétés d'une transformation chimique qui sert de support à un titrage.

Pour qu'une transformation chimique puisse servir de support à un titrage, elle doit être totale, rapide et unique.

► Schématiser le dispositif expérimental d'un titrage.



► Définir l'équivalence d'un titrage.

L'équivalence du titrage correspond à l'état du système chimique pour lequel les espèces chimiques, titrante et titrée, ont été mélangées dans les proportions stœchiométriques ; elles sont donc totalement consommées.

► Expliquer les différentes méthodes de détermination de l'équivalence lors d'un titrage suivi par pH-métrie ou conductimétrie.

– Lors d'un titrage suivi par pH-métrie, l'équivalence est repérée par la méthode des tangentes (on trace, de part et d'autre de la zone de saut de pH, deux tangentes à la courbe parallèles, puis une droite qui leur est parallèle et équidistante ; cette droite coupe la courbe de titrage au point d'abscisse V_E , le volume équivalent) ou par la méthode de la dérivée (à l'aide d'un logiciel, on trace la dérivée de la courbe $\text{pH} = f(V)$; l'abscisse de l'extremum de cette courbe est le volume équivalent V_E ; l'extremum est

un maximum dans le cas du titrage d'un acide par une base ou un minimum lors du titrage d'une base par un acide).

– Lors d'un titrage suivi par conductimétrie, l'équivalence est repérée par le changement de pente de la courbe de titrage. Le volume équivalent V_E correspond à l'abscisse du point d'intersection des deux droites de la courbe de titrage.

► Interpréter l'évolution des pentes d'une courbe de titrage conductimétrique.

Ce sont les conductivités molaires ioniques (exprimées en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$) et les concentrations des ions en solution qui expliquent l'évolution de la pente d'une courbe de titrage conductimétrique.

Exercices similaires aux exercices résolus

■ p. 78 et 79

25 1. La concentration en quantité de matière est

$$c_{\text{com}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{M \cdot V}$$

À partir de l'expression du titre massique

$$w = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}}, \text{ on déduit que :}$$

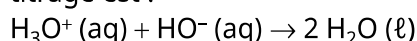
$$m_{\text{soluté}} = m_{\text{solution}} \cdot w = \rho \cdot V \cdot w = \rho_{\text{eau}} \cdot d \cdot V \cdot w$$

$$\text{donc : } c_{\text{com}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{m_{\text{solution}}} = \frac{\rho_{\text{eau}} \cdot d \cdot w}{M}$$

$$\text{AN : } c_{\text{com}} = \frac{1,0 \times 10^3 \times 1,82 \times 0,92}{98}$$

$$\text{soit } c_{\text{com}} = 17 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

2. L'équation de la réaction acide-base support du titrage est :



3. À l'équivalence, on a : $n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{HO}^-)$,

$$\text{soit } c \cdot V_A = c_B \cdot V_E. \text{ D'où } c = \frac{c_B \cdot V_E}{V_A}.$$

$$\text{AN : } c = \frac{5,00 \times 10^{-2} \times 10,0}{20,0}$$

$$\text{soit } c = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$4. u_c = c \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{V_E}}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_A}}{V_A}\right)^2 + \left(\frac{u_{c_B}}{c_B}\right)^2}$$

$$\text{AN : } u_c = 2,5 \times 10^{-2} \times \sqrt{\left(\frac{0,15}{10,0}\right)^2 + \left(\frac{0,10}{20,0}\right)^2 + \left(\frac{0,010}{5,00 \times 10^{-2}}\right)^2}$$

$$\text{soit } u_c = 0,005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

27 1. Le volume équivalent V_E est l'abscisse du point d'intersection des deux droites modélisant l'évolution de la conductivité σ avant et après l'équivalence : $V_E = 8,0 \text{ mL}$.

2. À l'équivalence, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques :

$$n(\text{Cl}^-) = n(\text{Ag}^+) = c \cdot V_E$$

$$\text{AN : } n(\text{Cl}^-) = 2,00 \times 10^{-2} \times 8,0 \times 10^{-3} \text{ soit :}$$

$$n(\text{Cl}^-) = 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

$$3. m(\text{NaCl})_{\text{calculée}} = n(\text{NaCl}) \cdot M(\text{NaCl}).$$

Or $n(\text{NaCl}) = n(\text{Cl}^-)$, donc :

$$m(\text{NaCl})_{\text{calculée}} = n(\text{Cl}^-) \cdot M(\text{NaCl})$$

$$\text{AN : } m(\text{NaCl})_{\text{calculée}} = 1,6 \times 10^{-4} \times 58,5 \text{ soit :}$$

$$m(\text{NaCl})_{\text{calculée}} = 9,4 \times 10^{-3} \text{ g}.$$

Un échantillon de lotion de volume 10 mL a pour masse $m = 0,98 \times 10 = 9,8 \text{ g}$.

Le fabricant annonce qu'il contient :

$$m(\text{NaCl})_{\text{fabricant}} = 0,1 \% \times 9,8 = 9,8 \times 10^{-3} \text{ g, valeur voisine de la masse calculée :}$$

$$m(\text{NaCl})_{\text{calculée}} = 9,4 \times 10^{-3} \text{ g}.$$

S'entraîner pour maîtriser

■ p. 80

28 1. Le titre massique d'une solution est le quotient de la masse d'acide nitrique contenu dans un litre de solution par la masse d'un litre de solution.

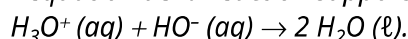
$$2. n = \frac{1\,260}{63} \text{ mol donc } c = 20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

3. Il faut diluer d'un facteur 100, donc utiliser une pipette jaugée de 1 mL pour une fiole jaugée de 100 mL.

29 À partir d'un graphique

On titre deux solutions aqueuses de chlorure d'hydrogène par de la soude (solution aqueuse d'hydroxyde de sodium), l'une par pH-métrie et l'autre par conductimétrie. Les graphiques obtenus lors des titrages sont les suivants (voir manuel).

L'équation de la réaction support de titrage est :



1. Préciser les grandeurs représentées sur les axes des graphiques, ainsi que leurs unités.

2. Déterminer le volume équivalent dans les deux cas.

3. Expliquer l'allure du graphe obtenu lors du titrage par conductimétrie.

Données : conductivités molaires ioniques à 25 °C :

$$\lambda(\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})) = 34,98 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\lambda(\text{Na}^+ (\text{aq})) = 5,011 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

1. Le graphe du haut représente la conductivité en $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ en fonction du volume de solution titrante versée, en mL, lors du titrage conductimétrique. Celui du bas représente le pH (sans unité) en fonction du volume de solution titrante versée, en mL, lors du titrage pH-métrique.

2. Pour le graphe du haut, il faut tracer deux segments de droite passant par le maximum de points et déterminer l'abscisse du point d'intersection de

ces deux droites. Le volume équivalent vaut 10,0 mL. Sur le graphe du bas, la méthode des tangentes permet de trouver un volume équivalent de 10,0 mL.

3. Avant l'équivalence, on verse des ions hydroxyde et sodium, mais les ions hydroxyde réagissent avec les ions oxonium présents. Ainsi, tout se passe comme si les ions oxonium présents dans le bécher étaient remplacés progressivement par des ions sodium, qui ont une conductivité moindre. Donc la conductivité diminue avant l'équivalence. Après l'équivalence, on continue de verser des ions hydroxyde et sodium, donc la conductivité de la solution augmente.

30 > Démarche experte

Pour déterminer la concentration apportée en acide, il faut repérer l'équivalence du titrage puis, à partir de sa définition, écrire une relation entre les quantités de matière des espèces titrante et titrée et en déduire la concentration en quantité de matière d'acide benzoïque dans la solution (voir *Démarche avancée*).

> Démarche avancée

1. Le volume équivalent V_E est l'abscisse du point d'intersection des deux droites modélisant l'évolution de la conductivité σ avant et après l'équivalence : $V_E = 10,0$ mL.

2. L'équation de la réaction support du titrage est : $C_6H_5CO_2H(aq) + HO^-(aq) \rightarrow C_6H_5CO_2^-(aq) + H_2O(l)$. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, soit :

$$n(C_6H_5CO_2H)_{\text{initiale}} = n(HO^-)_{\text{versée}}$$

3. c est la concentration en quantité de matière d'acide benzoïque dans la solution S.

$$\text{Il vient : } c \cdot V = c_B \cdot V_E, \text{ soit } c = \frac{c_B \cdot V_E}{V}.$$

$$\text{AN : } c = \frac{1,0 \times 10^{-1} \times 10,0}{100,0} \text{ soit } c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}.$$

31 1. $H_3O^+(aq) + HO^-(aq) \rightarrow 2 H_2O(l)$

2. L'équivalence lors d'un dosage conductimétrique correspond au point d'intersection des deux portions de droites, soit $V_E = 11,2$ mL.

3. a. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, soit :

$$n(H_3O^+)_{\text{initiale}} = n(HO^-)_{\text{versée}}$$

$$c_1 \cdot V_1 = c_B \cdot V_E$$

$$\begin{aligned} \text{b. } c_1 &= \frac{c_B \cdot V_E}{V_1} = \frac{1,00 \times 10^{-1} \times 11,2}{100,0} \\ &= 11,2 \times 10^3 \text{ mol} \cdot L^{-1}. \end{aligned}$$

4. La solution S_0 a été diluée 1 000 fois, donc : $c_0 = 1\,000 \times c_1 = 11,2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

5. $HCl(g) + H_2O(l) \rightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$.

$$m_0 = n_0 \cdot M(HCl) = c_0 \cdot V \cdot M(HCl)$$

$$m_0 = 11,2 \times 1 \times 36,5 = 409 \text{ g}$$

$$\text{6. } m = \rho_0 \cdot V = 1\,160 \times 1,000 = 1\,160 \text{ g.}$$

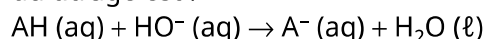
7. a. Pour 1 160 g de solution, on a 409 g d'acide chlorhydrique, donc pour 100 g on aura :

$$w = \frac{409 \times 100}{1\,160} = 35,3 \, \%.$$

b. Même si l'on trouve un pourcentage légèrement supérieur à celui donné par l'étiquette, celle-ci indiquant le pourcentage minimal en masse d'acide, l'indication est correcte.

8. En utilisant la méthode des tangentes, on trouve le volume à l'équivalence $V_E = 11,2$ mL.

32 1. L'équation de la réaction acide-base support du titrage est :



2. a. La ligne du programme codant l'information correspondant à la concentration en quantité de matière de la solution titrée est la n° 7 car, à l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

À l'équivalence, on a :

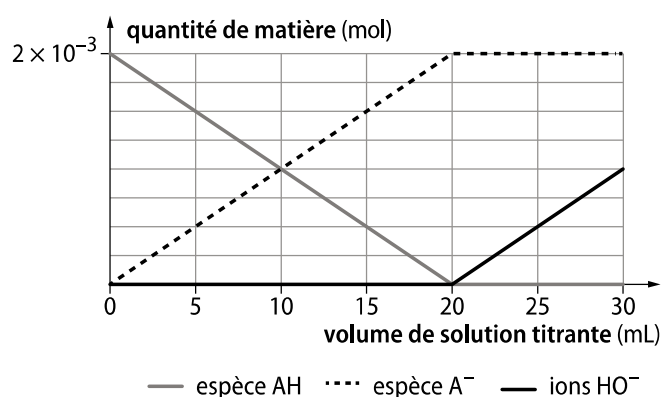
$$c_A \cdot V_A = c_B \cdot V_E, \text{ donc } c_A = \frac{c_B \cdot V_E}{V_A}.$$

$$\text{b. AN : } c_A = \frac{0,1 \times 20}{20} \text{ soit } c_A = 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}.$$

3. Voici les instructions cachées des lignes 20 et 23 :
20 plt.plot(V_B1, n_b1, color="green")
23 plt.plot(V_B2, n_b2, color="green")

4. Avant l'équivalence, les ions $HO^-(aq)$ sont le réactif limitant.

Après l'équivalence, on continue de verser de la soude et les ions $HO^-(aq)$ se trouvent alors en excès, leur quantité de matière augmente.



33 1. La conductivité initiale est due aux ions présents dans la solution S, c'est-à-dire les ions chlorure et des cations qui, eux, ne réagiront pas lors du titrage.

2. • Première partie : diminution de la conductivité du milieu réactionnel.

On ajoute des ions Ag^+ et NO_3^- dans le milieu. Les cations argent réagissent avec les anions chlorure.

Ils forment un solide qui ne participe pas à la conductivité de la solution. La concentration en ions Cl^- diminue au fur et à mesure. La concentration en anions nitrate augmente au fur et à mesure. Tout se passe comme si les anions Cl^- étaient remplacés par des anions NO_3^- .

Comme $\lambda(\text{NO}_3^- (\text{aq}))$ est légèrement inférieure à $\lambda(\text{Cl}^- (\text{aq}))$, la conductivité diminue mais faiblement.

• *Deuxième partie : augmentation de la conductivité.*

Quand tous les ions chlorure sont consommés, les ions $\text{Ag}^+ (\text{aq})$ et $\text{NO}_3^- (\text{aq})$ ne réagissant plus, ils s'accumulent en solution. Leur concentration augmente, la conductivité va augmenter.

3. Le volume équivalent correspond à l'abscisse du point d'intersection des deux segments suivant l'évolution de la conductivité. On lit $V_E = 12,0 \text{ mL}$.

4. À l'équivalence, tous les ions chlorure initialement présents ont été consommés par les ions argent, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, soit :

$$n(\text{Ag}^+ (\text{aq}))_{\text{versé}} = n(\text{Cl}^- (\text{aq}))_{\text{initial}}$$

$$5. c_2 \cdot V_E = n(\text{Cl}^- (\text{aq}))_{\text{initial}}$$

$$c_2 \cdot V_E = c_1 \cdot V_1, \text{ donc } c_1 = \frac{c_2 \cdot V_E}{V_1} = 6,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

6. a. $\text{AH} (\text{aq}) + \text{HO}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{A}^- (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell)$

b. Cette réaction doit être rapide et totale.

7. a. La méthode des tangentes appliquée à la courbe $\text{pH} = f(V_B)$ permet de déterminer le volume équivalent $V_E = 12,0 \times 10^{-3} \text{ L}$.

b. À l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques, on a versé autant d'ions HO^- qu'il y avait initialement de molécules de AH.

$$n(\text{AH}) = n(\text{HO}^-)$$

$$n(\text{AH}) = c_B \cdot V_E$$

$$n(\text{AH}) = 5,00 \times 10^{-2} \times 12,0 \times 10^{-3} = 6,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

d'acide lactique dans un volume $V_A = 20,0 \text{ mL}$ de lait.

8. Calculons la masse d'acide lactique dans un litre de lait :

$$m = \frac{n(\text{AH}) \cdot M(\text{AH}) \cdot V}{V_A}$$

$$m = \frac{6,00 \times 10^{-4} \times 90 \times 1000}{20,0} = 2,7 \text{ g}$$

$2,7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} > 1,8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, donc le lait n'est pas frais.

$$9. \frac{u_m}{m} = \sqrt{\left(\frac{u_{V_E}}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_A}}{V_A}\right)^2 + \left(\frac{u_{c_B}}{c_B}\right)^2}$$

$$= \sqrt{\left(\frac{0,16}{12,0}\right)^2 + \left(\frac{0,10}{20,0}\right)^2 + \left(\frac{0,010}{5,00 \times 10^{-2}}\right)^2}$$

$$= 0,2$$

Soit $u_m = 0,2 \times 2,7 = 0,54 \text{ g}$, soit $0,6 \text{ g}$.

34 Exemple d'exposé oral

Pour réaliser le titrage d'un acide par une base avec un suivi pH-métrique, on réalise un montage permettant, tout au long du dosage, de mesurer le **pH** de la solution contenue dans le bécher en fonction du volume de soude versé. Ici, la **solution titrée**, l'acide chlorhydrique, se trouve dans un bécher contenant un **barreau aimanté** et placé sur un **agitateur magnétique**. La **solution titrante**, la soude, est versée progressivement par ajout de 5 mL. On assiste alors à la neutralisation de l'acide par la base. La courbe d'évolution du pH est une courbe croissante présentant une zone particulière, nommée « **saut de pH** », pour laquelle le pH s'élève brutalement. C'est l'**équivalence** du titrage.

35 Exemple d'exposé oral

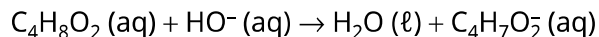
Le titrage est une technique envisageable pour déterminer la concentration en masse ou en quantité de matière d'ions dans une eau. En fonction de la nature de l'ion, le suivi par pH-métrie ou celui par conductimétrie sera plus approprié.

Développer ses compétences p. 83

36 > Questions préliminaires

1. Le gonflement des fromages est dû à la formation des gaz $\text{CO}_2 (\text{g})$ et $\text{H}_2 (\text{g})$ lors de la fermentation butyrique.

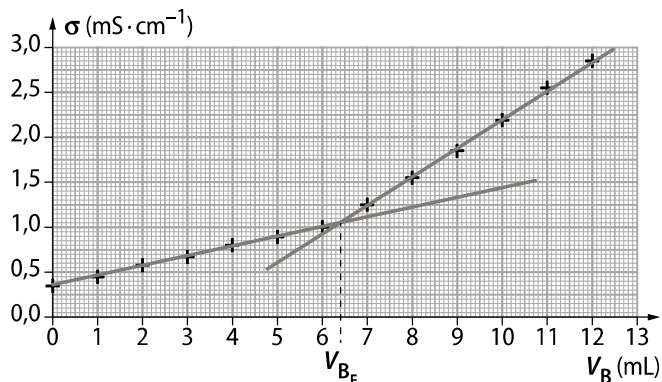
2. L'équation de la réaction support du titrage est la suivante :



3. a. L'équivalence d'un titrage correspond à l'état du système chimique pour lequel les espèces chimiques titrante et titrée ont été mélangées dans les proportions stœchiométriques.

b. Pour un titrage conductimétrique, l'équivalence est repérée en modélisant les deux portions de courbe par des demi-droites. Le volume équivalent est égal à l'abscisse du point d'intersection des deux demi-droites.

c.



On trouve : $V_{B_E} = 6,4 \text{ mL}$.

► Le problème à résoudre

Pour savoir si le beurre est rance, il faut déterminer son pourcentage en masse en acide butanoïque.

À l'équivalence, le réactif titré $C_4H_8O_2$ et le réactif titrant HO^- ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation de titrage :

$$n(HO^-)_{versée} = c \cdot V_E$$

$$n(HO^-)_{versée} = 4,0 \times 10^{-1} \times 6,4 \times 10^{-3}$$

$$n(HO^-)_{versée} = 2,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Ainsi, la masse d'acide lactique titrée est :

$$m(C_4H_8O_2)_{titrée} = n(C_4H_8O_2) \cdot M(C_4H_8O_2)$$

$$m(C_4H_8O_2)_{titrée} = 2,6 \times 10^{-3} \times 88,0 = 0,23 \text{ g dans } 8,0 \text{ g de beurre.}$$

Pour 100 g de beurre, on raisonne par proportionnalité :

$$x = \frac{0,23 \times 100}{8,0} = 2,9 \%$$

Le pourcentage en masse en acide butanoïque est inférieur à 4 %, le beurre n'est donc pas rance.

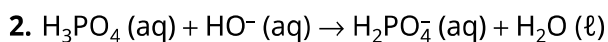
37 ► Questions préliminaires

1. a. Pour un adulte de 70 kg, l'apport de caféine ne peut dépasser $5 \times 70 = 350 \text{ mg} \cdot \text{jour}^{-1}$.

Les données indiquent que 350 mg de caféine correspondent environ à 10 canettes de soda.

b. $c = \frac{n}{V}$. Or $n = \frac{m}{M}$, donc $c = \frac{m}{M \cdot V}$.

$$c = \frac{350 \times 10^{-3}}{194 \times 10 \times 33 \times 10^{-2}} = 5,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



► Le problème à résoudre

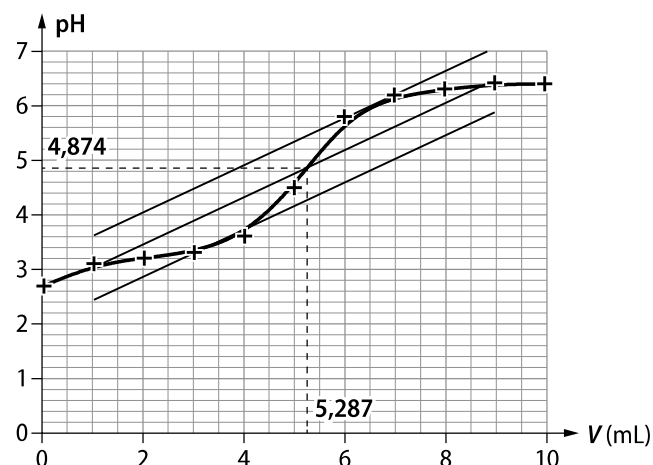
Déterminons la quantité d'acide phosphorique présente dans 10,0 mL de soda.

À l'équivalence, on a versé autant d'ions HO^- qu'il y avait d'acide H_3PO_4 dans les 10,0 mL de soda.

$$n(H_3PO_4) = n(HO^-)$$

$$n(H_3PO_4) = c \cdot V_E$$

Il faut déterminer la valeur du volume équivalent. Pour cela, on trace la courbe représentative du pH en fonction du volume d'hydroxyde de sodium versé, puis on met en œuvre la méthode des tangentes.



On lit $V_E = 5,3 \text{ mL}$.

$$\text{Soit } n(H_3PO_4) = 1,0 \times 10^{-2} \times 5,3 \times 10^{-3} = 5,3 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$

Soit une masse de :

$$m = n \cdot M$$

$$m = 5,3 \times 10^{-5} \times (3 \times 1,0 + 31,0 + 4 \times 16,0) = 5,2 \text{ mg}$$

Dans 10 mL, il y a 5,2 mg d'acide phosphorique.

Par proportionnalité, dans 33 cL = 330 mL de soda, il y a donc une masse de $33 \times 5,2 = 0,17 \text{ g}$ d'acide phosphorique.

La DJA est de $70 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{jour}^{-1}$, donc une personne de 70 kg pourra ingérer sans danger $70 \times 70 = 4,9 \times 10^3 \text{ mg} = 4,9 \text{ g}$ d'acide phosphorique par jour.

Sachant qu'une canette contient 0,17 g d'acide phosphorique ; la personne pourra boire :

$$\frac{4,9}{0,17} = 29 \text{ canettes de } 33 \text{ cL de soda.}$$

Ce nombre est très supérieur à une consommation habituelle.

38 ► Questions préliminaires

1. La densité du vinaigre est donnée par la formule

$$d = \frac{\rho_{\text{vinaigre}}}{\rho_{\text{eau}}}$$

On en déduit la masse volumique du vinaigre utilisé : $\rho_{\text{vinaigre}} = d \cdot \rho_{\text{eau}}$.

Comme $d = 1,0$, alors $\rho_{\text{vinaigre}} = \rho_{\text{eau}}$.

$$\rho_{\text{vinaigre}} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}.$$

2. La solution-mère est du vinaigre pur :

$c_0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et V_0 à prélever.

La solution-fille est du vinaigre dilué 10 fois :

$$c_1 = \frac{c_0}{10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } V_1 \text{ préparé.}$$

Au cours d'une dilution, la quantité de matière de soluté se conserve, donc :

$$c_0 \cdot V_0 = c_1 \cdot V_1$$

$$c_0 \cdot V_0 = \frac{c_0}{10} \cdot V_1$$

$$\text{donc } V_0 = \frac{V_1}{10}.$$

Protocole expérimental :

- On prélève à l'aide d'une pipette jaugée 10,0 mL de vinaigre pur.
 - On verse ce volume dans une fiole jaugée de 100,0 mL.
 - On ajoute de l'eau distillée jusqu'au tiers de la fiole. On agite.
 - On ajoute de l'eau jusqu'au trait de jauge, puis on agite à nouveau.
- On dispose d'une solution de vinaigre diluée 10 fois.
3. L'équation de la réaction support du titrage est : $CH_3CO_2H(aq) + H_2O(l) \rightarrow CH_3CO_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$

➤ Synthèse

On cherche à déterminer la masse d'acide éthanóïque contenue dans 100 g de vinaigre pur.

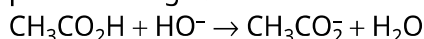
- Calculons le volume V occupé par ces 100 g :

$$\rho_{\text{vinaigre}} = \frac{m}{V} \text{ donc } V = \frac{m}{\rho_{\text{vinaigre}}}.$$

$$\text{AN : } V = \frac{100}{1,0} \text{ soit } V = 1,0 \times 10^2 \text{ mL} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ L.}$$

- Cherchons la concentration en quantité de matière du vinaigre à l'aide du titrage.

À l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation support du titrage :



En notant n_{AH} la quantité de matière d'acide éthanóïque présente dans $V_A = 10,0 \text{ mL}$ de vinaigre dilué dix fois, on a : $n_{\text{AH}} = n_{\text{HO}^- \text{ versée }}$.

$$c_1 \cdot V_A = c_B \cdot V_E, \text{ donc } c_1 = \frac{c_B \cdot V_E}{V_A}.$$

- Calculons la masse m d'acide éthanóïque dans 100 g de vinaigre.

Le vinaigre ayant été dilué 10 fois, on a : $c_0 = 10 \cdot c_1$

$$\text{soit } c_0 = 10 \cdot \frac{c_B \cdot V_E}{V_A}.$$

$$m = n \cdot M$$

$$m = c_0 \cdot V \cdot M$$

$$m = 10 \cdot \frac{c_B \cdot V_E}{V_A} \cdot V \cdot M$$

$$\text{AN : } m = \frac{10 \times 0,100 \times 13,3}{10,0} \times 0,100 \times 60,0$$

$$= \frac{10 \times 0,100 \times 13,3 \times 0,100 \times 60,0}{10,0}$$

soit $m = 8,0 \text{ g}$. Donc le vinaigre utilisé est à 8,0 degrés, l'inscription sur l'étiquette est par conséquent validée.

39 1. Quantité de matière $n_i(\text{HO}^-)$ d'ions hydroxyde introduits dans le ballon lors de l'étape 1 :

$$n_i(\text{HO}^-) = c_B \cdot V_B$$

$$n_i(\text{HO}^-) = 1,0 \times 10,0 \times 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

2. On cherche la quantité de matière n d'ions hydroxyde en excès présente dans le prélèvement de 10,0 mL.

D'après l'équation de la réaction support du titrage, à l'équivalence, $n = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{versée}}$.

$$n = c_A \cdot V_{A_E}$$

$$n = 5,0 \times 10^{-2} \times 8,4 \times 10^{-3} = 4,2 \times 10^{-4} \text{ mol de HO}^- \text{ en excès dans le prélèvement.}$$

On cherche la quantité de matière n' d'ions hydroxyde en excès présente dans les 100,0 mL de départ :

$$n' = 10,0 \cdot n$$

$$n' = 4,2 \times 10^{-3} \text{ mol de HO}^- \text{ en excès dans les 100,0 mL de départ.}$$

$$3. n_i(\text{HO}^-) - n(\text{HO}^-)_{\text{consommée}} = n'$$

$$n_i(\text{HO}^-) - n' = n(\text{HO}^-)_{\text{consommée}}$$

$$\begin{aligned} n(\text{HO}^-)_{\text{consommée}} &= 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} - 4,2 \times 10^{-3} \\ &= 10 \times 10^{-3} - 4,2 \times 10^{-3} \\ &= 5,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$4. \text{D'après l'équation (1), } \frac{n(\text{HO}^-)_{\text{consommée}}}{2} = n(\text{AH})_i.$$

$$n(\text{AH})_i = \frac{5,8 \times 10^{-3}}{2} = 2,9 \times 10^{-3} \text{ mol contenue dans le ballon initialement.}$$

$$5. n(\text{AH})_i = \frac{m}{M(\text{acide acétylsalicylique})}$$

D'où $m = n(\text{AH})_i \cdot M(\text{acide acétylsalicylique})$.

$$m = 2,9 \times 10^{-3} \times 180 = 522 \times 10^{-3} \text{ g} = 522 \text{ mg.}$$

Le résultat confirme l'indication « 500 mg » pour un comprimé.

POUR PRÉPARER L'ECE

■ p. 86

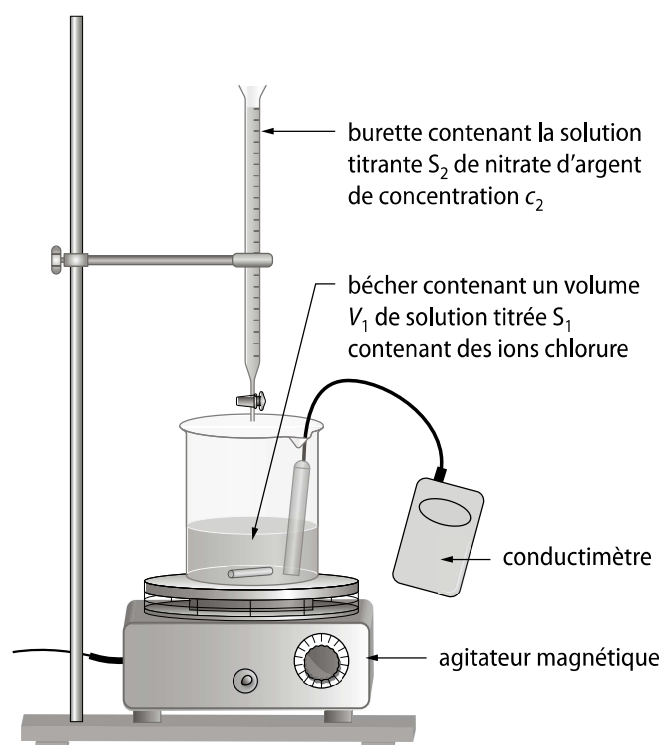
1. Proposition de protocole expérimental

On va réaliser le titrage conductimétrique des ions chlorure dans l'eau de l'échantillon.

Pour cela, prélever $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de la solution S_1 et les introduire dans un bécher.

Verser la solution aqueuse de nitrate d'argent dans la burette graduée.

Mettre en place le dispositif de dosage et introduire la sonde du conductimètre (qui est déjà étalonné) dans le bécher dans lequel on aura ajouté de l'eau pour bien immerger les électrodes.



2. Mise en œuvre du protocole expérimental

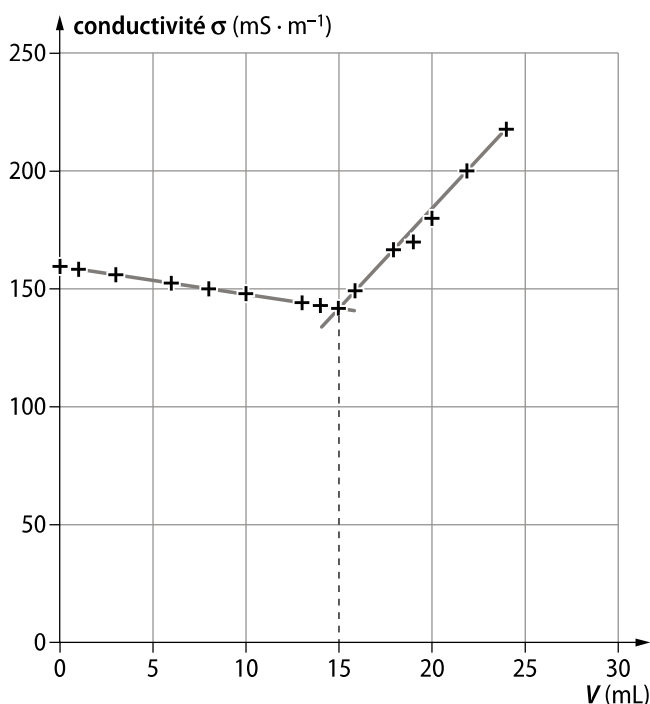
Ouvrir le tableur-grapheur.

Créer les grandeurs V_B et σ correspondant respectivement au volume de solution aqueuse de nitrate d'argent versé et à la conductivité.

Verser la solution aqueuse de nitrate d'argent millilitre par millilitre jusqu'à 20,0 mL dans l'eau à analyser et mesurer les conductivités. Utiliser le tableur-grapheur pour afficher le graphe de σ en fonction de V_2 .

3. Exploitation du résultat obtenu

1. Voici le graphe obtenu :



Pour déterminer le volume versé à l'équivalence, on trace deux segments de droite passant par le maximum de points. Ils se coupent en un point dont l'abscisse indique le volume équivalent. On trouve $V_E = 15$ mL.

D'après l'équation chimique de la réaction support du titrage, on a $n(\text{Ag}^+)_{\text{versée}} = n(\text{Cl}^-)_{\text{initiale}}$.

$$\text{Soit } c_2 \cdot V_E = c_1 \cdot V_1, \text{ donc } c_1 = \frac{c_2 \cdot V_E}{V_1}$$

$$c_1 = \frac{1,00 \times 10^{-1} \times 15,0}{10,0} = 1,50 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ concen-}$$

tration en ions Cl^- dans la solution S_1 .

L'eau du marais est dix fois plus concentrée, sa concentration est donc $c = 10 c_1$, soit :

$$c = 1,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2. Déterminons la concentration en masse c_m d'ions chlorure de l'eau du marais.

$$c_m = c_0 \times M_{\text{Cl}}$$

$$c_m = 1,50 \times 35,5 = 53,3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

L'artémia peut se développer si $c_m > 30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, ce marais est donc favorable à son développement.

3. Les principales sources d'incertitudes sont :

- erreurs lors du prélèvement du volume V_1 de la solution titrée (rinçage de la pipette, non-respect des traits de jauge) ;
- erreurs lors de la détermination des volumes V_2 versés pour construire la courbe (rinçage, remplissage, lecture des graduations de la burette) ;
- erreurs lors de la détermination graphique de V_E ;
- erreur sur la concentration de la solution titrante.